

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

MODÉLISATION DE PROPRIÉTÉS DE LIQUEURS KRAFT

DIMITRI TSINGAKIS

DÉPARTEMENT DE GÉNIE CHIMIQUE
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES
(GÉNIE CHIMIQUE)

OCTOBRE 1996



National Library
of Canada

Acquisitions and
Bibliographic Services

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Bibliothèque nationale
du Canada

Acquisitions et
services bibliographiques

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file Votre référence

Our file Notre référence

The author has granted a non-exclusive licence allowing the National Library of Canada to reproduce, loan, distribute or sell copies of this thesis in microform, paper or electronic formats.

The author retains ownership of the copyright in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque nationale du Canada de reproduire, prêter, distribuer ou vendre des copies de cette thèse sous la forme de microfiche/film, de reproduction sur papier ou sur format électronique.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur qui protège cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

0-612-26526-9

Canada

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé:

MODÉLISATION DE PROPRIÉTÉS DE LIQUEURS KRAFT

présenté par: TSINGAKIS Dimitri

en vue de l'obtention du diplôme de: Maîtrise ès sciences appliquées

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

M. PERRIER Michel, Ph.D., président

M. PARIS Jean, Ph.D., membre et directeur de recherche

M. LABIDI Jalel, Ph.D., membre et codirecteur de recherche

M. MORIN François, Ph.D., membre

REMERCIEMENTS

Je désire tout d'abord remercier chaleureusement mes directeurs de recherche messieurs Jean Paris et Jalel Labidi. Sans eux, ce travail n'aurait pas été possible.

L'aide de M. Michel Daroux, sur ASPEN PLUS, a été essentielle au déroulement de ce projet.

Je profite de cette occasion pour remercier M. Georges Kubes pour ses précieux conseils sur le procédé de récupérations kraft ainsi que de M. James Sangster pour l'aide qu'il m'a apportée dans la recherche des données de solubilité a été grandement appréciée.

Je remercie également ASPENTECH pour l'utilisation de leur logiciel sous licence académique.

Enfin, je désire souligner la participation financière de CANMET-LRDE, qui m'a permis de compléter mes études supérieures.

RÉSUMÉ

La récupération des réactifs de mise en pâte constitue un avantage économique important pour le procédé kraft. Ainsi, la quantification des propriétés physico-chimiques des liqueurs est importante pour l'optimisation de procédés actuels et pour le développement de nouveaux procédés de récupération. Ce travail porte sur la modélisation des propriétés thermodynamiques des liqueurs kraft à l'aide du logiciel de simulation de procédé ASPEN PLUS.

Le premier chapitre présente une description du procédé kraft. Le second chapitre traite la chimie des liqueurs, plus particulièrement de la nature des constituants des liqueurs. Ce chapitre traite aussi de la définition des propriétés modélisées ainsi que de l'état actuel de la recherche sur ce sujet. Dans le troisième chapitre, le modèle thermodynamique et la méthodologie de calcul sont exposés. Finalement, les résultats ainsi qu'un exemple d'application sont présentés dans les derniers chapitres.

Contrairement aux modèles actuels qui sont, de façon générale, empiriques nous avons appliqué le modèle théorique de Chen pour prédire les coefficients d'activités à l'aide de paramètres d'interactions binaires. Par la suite, les propriétés principales de la liqueur noire (point de bulle, masse volumique, chaleur spécifique) ont été déterminées à partir de leur définition thermodynamique. Le modèle a aussi été utilisé pour estimer la constante d'équilibre de la réaction de caustification.

La température d'ébullition de la liqueur noire a été calculée pour une pression de 1 atm. L'estimation de l'élévation du point de bulle est proche des données de la littérature, jusqu'à une concentration de 80% de solides dissous. L'erreur maximale est de $\pm 2^{\circ}\text{C}$. Par contre, à concentration plus élevée l'erreur monte à 9°C . Cette erreur plus élevée est principalement causée par l'omission de certains paramètres d'interaction.

Pour ce qui est de la masse volumique, des données lissées ont été utilisées pour estimer le volume molaire de la lignine. Cette dernière est utilisée pour modéliser la masse volumique de la liqueur noire. Le modèle ne dévie que de 1% des données. Toutefois, la concentration maximale à laquelle le modèle s'applique demeure environ à 60% de solides dissous. Ce sont des transitions thermodynamiques de second ordre qui restent inexpliquées qui sont à l'origine de cette limitation.

La modélisation de la chaleur spécifique est précise à 1% à 38°C et 4% à 95°C. La chaleur spécifique dépend de la variation thermique du coefficient activité. L'absence de données de solubilité à plusieurs températures n'a pas permis de bien caractériser la variation du coefficient d'activité en fonction de la température. Cette lacune a donc engendré une erreur plus élevée à 95°C.

La constante d'équilibre a aussi été calculée à l'aide du modèle de Chen. Dans certains cas, le modèle s'écarte de façon plus importante des données expérimentales. Il a été conclu que cet écart est causé en partie par l'utilisation de paramètres d'interaction trouvés dans la littérature, qui ne seraient pas valides pour toutes les conditions rencontrées dans ce travail.

Ce travail démontre qu'un modèle du coefficient d'activité couplé à une composition simplifiée peut être utilisé pour estimer les propriétés des liqueurs kraft. Cette approche a l'avantage de considérer la composition de la liqueur sans pour autant augmenter le nombre de paramètres. Il est aussi démontré que ce type de modèle a un domaine de concentration applicable plus étendu. Cependant, plus de recherche doit être entreprise afin de mesurer les propriétés des composés organiques et les paramètres d'interaction négligés. Cette avenue de recherche permettrait d'accroître la précision du modèle ainsi que sa flexibilité.

Une simulation du procédé de récupération est effectuée à l'aide du logiciel ASPEN PLUS comme exemple d'application du modèle. Cette simulation comprend l'évaporateur à effets

multiples, la caustification et la calcification. Les paramètres de simulation sont les conditions des courants d'alimentation et les conditions d'opération. Les résultats de cette simulation sont précis à 2% pour l'évaporateur et 0.4% pour la partie caustification-calcification. Finalement, cet exemple d'application démontre le potentiel du modèle thermodynamique des liqueurs kraft.

ABSTRACT

One advantage of the kraft process is the recovery of the active pulping chemicals, thus reducing operating costs. Quantitative description of the physical and chemical properties is important for the optimization of current processes and the development of new ones. This work deals with the development of such a model that predicts the thermodynamic properties of kraft liquors using the ASPEN PLUS process simulation software.

The first chapter presents a description of the kraft process. The second chapter deals with the chemistry and the nature of the kraft liquor components. This chapter also deals with the definition of the modeled properties and the current state of the research on this subject. In the third chapter, the thermodynamic model and the calculation methods are exposed. Finally, the results and an application example are presented in the last chapters.

We have used the thermodynamic model of Chen, based on a theoretical approach, able to predict activity coefficients based on binary interaction parameters. Pure components properties and the activity coefficients were then used to predict non-ideal kraft black liquors properties (bubble point, density and heat capacity) according to their thermodynamic definition. The Chen model was also used to predict the causticizing equilibrium constant.

The model predictions of the BPR agree quite well with the experimental data to within 80% of solids. The maximum error is $\pm 2^{\circ}\text{C}$. At concentrations exceeding 80% TDS the maximum error is 9°C . This error is primarily due to the fact that many interaction parameters were neglected.

For density, a best-fit equation was used to generate points which were then used as experimental data to estimate the molar volume of lignin. The resulting density of black liquor agrees to within 1%, however the maximum concentration to which the model can be

applied remains at approximately 60% TDS since second order thermodynamic transitions observed at high concentration have yet to be explained.

The estimations of C_p are within 1% at 38°C and 4% at 95°C. The excess heat capacity is a function of the temperature dependent parameters of the activity coefficient model. This dependency was, often, neglected because the solubility data used for the estimation of the interaction parameters was available only at one temperature, thus the temperature dependence of the activity coefficients could not be determined. This increased the model error on the heat capacity at higher temperature and concentration.

The causticizing equilibrium was also calculated with the model of Chen. All of the systems for which there was data agree reasonably well at low concentration. The error increases at higher concentration. This is partially explained by the application range of the interaction parameters found in the literature.

It has been shown that the properties of kraft liquors can be accurately estimated using a thermodynamic model. This approach has the advantage of being able to account for composition variations without resorting to extra adjustable parameters. It has also the advantage of having an extended concentration range to which it is applicable. However, more experimental work should be undertaken in order to determine approximated parameters. New estimation methods for liquor properties become a priority, as new developments in the kraft recovery process are being considered.

A simulation of the kraft recovery process was performed as an example of an actual application of the model. The simulation includes the evaporation, the causticizing and the calcining steps. The results agree to approximately 2% for the evaporator and 0.4% (weighted average) for the causticizing plant. Finally, this example demonstrates the potential of the thermodynamic model of the liquors developed in this work.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	iv
RÉSUMÉ	v
ABSTRACT	viii
TABLE DES MATIÈRES	x
LISTE DES TABLEAUX	xiv
LISTE DES FIGURES	xv
LISTE DES ANNEXES	xvi
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS	xvii
INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1	
DESCRIPTION DU PROCÉDÉ KRAFT	4
1.1 Description du procédé de mise en pâte Kraft	6
1.2 Procédé de récupération Kraft	9
1.2.1 Évaporation	9
1.2.2 Combustion	10
1.2.3 Caustification	12
1.2.4 Calcination	12

CHAPITRE 2

LIQUEURS KRAFT	15
2.1 Natures des constituants des liqueurs	15
2.1.1 Composés inorganiques	16
2.1.2 Acides organiques	17
2.1.3 Acides gras et acides résineux	17
2.1.4 Hydrates de carbone	19
2.1.5 Lignine	20
2.2 Composition des liqueurs kraft	22
2.2.1 Composition de la liqueur noire	23
2.2.2 Composition de la liqueur verte	23
2.3 Propriétés des liqueurs	25
2.3.1 Élévation du point de bulle	25
2.3.2 Masse volumique	27
2.3.3 Chaleur spécifique	29
2.3.4 Équilibre de caustification	29

CHAPITRE 3

MODÉLISATION THERMODYNAMIQUE	32
3.1 Calculs d'équilibre	32
3.2 Modèles du coefficient d'activité	36
3.2.1 Modèle de Pitzer	36
3.2.2 Modèle de Chen	37
3.2.3 État de référence	40
3.3 Modélisation des propriétés des liqueurs	41
3.3.1 Modélisation de l'élévation du point de bulle	41
3.3.2 Modélisation de la masse volumique	43
3.3.3 Modélisation de la chaleur spécifique	44
3.3.4 Modélisation de l'équilibre de la réaction de caustification	45

3.4 Paramètres d'interaction	46
------------------------------------	----

CHAPITRE 4

MODÉLISATION DES PROPRIÉTÉS DES LIQUEURS KRAFT	50
4.1 Modélisation de la masse volumique	50
4.2 Modélisation de l'élévation du point de bulle	53
4.3 Modélisation de la chaleur spécifique	56
4.4 Modélisation de l'équilibre de caustification	60
4.4.1 Équilibre du système Na_2CO_3 - NaOH	60
4.4.2 Équilibre du système Na_2CO_3 - NaOH - Na_2S	63
4.4.3 Équilibre du système Na_2CO_3 - NaOH - NaCl	63
4.5 Conclusions	68

CHAPITRE 5

SIMULATION DU PROCÉDÉ DE RÉCUPÉRATION KRAFT	69
5.1 Simulation du procédé d'évaporation à effets multiples	69
5.1.1 Description du procédé simulé	69
5.1.2 Paramètres de simulation	70
5.1.3 Résultats de la simulation du procédé d'évaporation	76
5.2 Simulation du procédé de caustification	76
5.2.1 Description du procédé de caustification simulé	77
5.2.2 Paramètres de simulation	77
5.2.3 Résultats de la simulation du procédé de caustification	79
5.3 Conclusions	86

CHAPITRE 6

CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS	87
6.1 Conclusions	87
6.2 Recommandations	89



RÉFÉRENCES 90

ANNEXES 96

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1 : Électrolytes des liqueurs Kraft	16
Tableau 2.2 : Acides gras et résineux dans les liqueurs Kraft	19
Tableau 2.3 : Résumé des hypothèses simplificatrices	22
Tableau 2.4 : Composition typique de la liqueur noire	24
Tableau 2.5 : Composition de la liqueur verte	24
Tableau 2.6 : L'élévation du point de bulle en fonction des solides dissous	27
Tableau 4.1 : Paramètres du modèle de Clarke pour la lignine	51
Tableau 4.2 : Résultats de la modélisation de la masse volumique de la liqueur noire ..	51
Tableau 4.3 : Résultats de la modélisation du BPR	54
Tableau 4.4 : Coefficients du modèle de la chaleur spécifique de la lignine	57
Tableau 4.5 : Résultats de la modélisation du Cp de la liqueur noire	58
Tableau 4.6 : Équilibre de caustification pour le système $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaOH}$	61
Tableau 4.7 : Équilibre de caustification pour le système $\text{NaOH-Na}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{S}$	65
Tableau 4.8 : Équilibre de caustification pour le système $\text{NaOH-Na}_2\text{CO}_3\text{-NaCl}$	65
Tableau 5.1 : Paramètres de simulation du procédé d'évaporation.	74
Tableau 5.2 : Résultats de la simulation comparés aux données de la littérature.	75
Tableau 5.3 : Paramètres de simulation du procédé de caustification	81
Tableau 5.4 : Résultats de la simulation du procédé de caustification	82

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 : Schéma du procédé de récupération Kraft	5
Figure 1.2 : Schématisation du processus de mise en pâte kraft	8
Figure 1.3 : Schéma de la chaudière de récupération montrant les zones réactionnelles ..	11
Figure 1.4 : Schéma du procédé de caustification	14
Figure 3.1 : Algorithme de calcul des équilibres	35
Figure 3.2 : Représentation du modèle de Chen	39
Figure 4.1 : Résultats de la modélisation de la masse volumique de la liqueur noire ...	52
Figure 4.2 : Résultats de la modélisation du BPR	55
Figure 4.3 : Résultats de la modélisation du Cp de la liqueur noire	59
Figure 4.4 : Équilibre de caustification pour le système $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaOH}$	62
Figure 4.5 : Équilibre de caustification pour le système $\text{NaOH-Na}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{S}$	66
Figure 4.6 : Équilibre de caustification pour le système $\text{NaOH-Na}_2\text{CO}_3\text{-NaCl}$	67
Figure 5.1 : Schéma de procédé de l'évaporateur à effets multiples.	72
Figure 5.2 : Schéma de simulation du procédé d'évaporation.	73
Figure 5.3 : Schéma de simulation du procédé de caustification	80
Figure 5.4 : Débit d'eau dans le procédé de caustification	83
Figure 5.5 : Débits de sels de sodium dans le procédé de caustification	84
Figure 5.6 : Débits de solides dans le procédé de caustification	85

LISTE DES ANNEXES

ANNEXE I : Références des données expérimentales	97
ANNEXE II: Diagramme et tableau des courants du procédé de caustification	100
ANNEXE III: Description des modules d'ASPEN PLUS	104
ANNEXE IV: Fichier INPUT du logiciel ASPEN PLUS	107
ANNEXE V: Fichiers REPORT du logiciel ASPEN PLUS	127

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

AB,C,D,E	:	Coefficient de modèle
BPR	:	Élévation du point de bulle
C _p	:	Chaleur spécifique isobare
CPAQ	:	Coefficient du polynome de la chaleur spécifique des ions dans ASPEN PLUS
f^{ol}	:	Fugacité du composé pur en phase liquide
f^L	:	Fugacité de la phase liquide
f^V	:	Fugacité de la phase vapeur
G ^E	:	Énergie libre de Gibbs en excès
H	:	Enthalpie
I _m	:	Force ionique molaire
K _{eq}	:	Constante d'équilibre de la réaction de caustification
K _m	:	Constante d'équilibre chimique molaire
K _{ps}	:	Constante de solubilité
M	:	Masse moléculaire
n	:	Nombre de moles
NRTL	:	Contribution courte portée du modèle de Chen
n _w	:	Nombre de moles eau
P	:	Pression absolue
PDH	:	Contribution longue portée du modèle de Chen
R	:	Constante des gaz parfaits
T	:	Température
T _b	:	Température d'ébullition
TDS	:	Fraction massique des solides dissous totaux
V	:	Volume molaire
V _m	:	Volume molaire du mélange
X	:	Fraction molaire dans le modèle de Chen
x	:	Fraction molaire en phase liquide
Y	:	Fonction thermodynamique quelconque
y	:	Fraction molaire en phase vapeur
Z	:	Facteur de compressibilité
z	:	Charge ionique

Lettres grecques

α	:	Activité, paramètre de modèle de Chen
ρ	:	Masse volumique
γ	:	Coefficient d'activité
Φ^v	:	Coefficient de fugacité de la phase vapeur
λ	:	Paramètre du modèle de Pitzer
μ	:	Paramètre du modèle de Pitzer
τ	:	Paramètre d'interaction du modèle de Chen

Indices

c	:	cation, propriétés critiques
a	:	anion
m	:	mélange, molaire
i,j,k	:	Paramètre d'énumération
w	:	Eau(solvant)

Exposant

E	:	Propriété d'excès
V	:	Vapeur
L	:	Liquide
o	:	Composé pur
ref	:	Point de référence
∞	:	Dilution infinie

INTRODUCTION

L'industrie des pâtes et papier est l'une des industries les plus importantes en Amérique du Nord. Elle est également l'une des plus polluante. Le procédé kraft, qui représente 70% de la production totale de pâte, est probablement l'un des plus nocif pour l'environnement. Les nouvelles réformes des lois environnementales couplées à la situation économique actuelle du marché, forcent les compagnies papetières à améliorer leurs méthodes de fabrication. Parmi les modifications envisagées, on retrouve la modernisation de procédés actuels aussi bien que l'augmentation de leur efficacité par la modification des conditions d'opérations et un meilleur contrôle. Une de ces améliorations consiste à augmenter la concentration de solides dissous lors de la combustion. Cette technique exige que l'on connaisse les propriétés des liqueurs à des concentrations élevées. Jusqu'à tout récemment, peu d'études ont porté sur les propriétés des liqueurs de mise en pâte à forte concentration. Les seuls modèles existants pour prédire les propriétés sont empiriques et ne sont valides que pour des plages de concentration restreintes. Le développement d'un modèle basé sur des principes théoriques permettrait donc de prédire les propriétés de ces solutions de façon plus précise et sur une gamme de concentration plus large. C'est donc sur ceci que nous concentrerons le présent travail.

La réaction kraft consiste à faire réagir des substances inorganiques avec de la matière organique, c'est-à-dire avec les copeaux de bois. De ce fait, il existe dans la solution de mise en pâte plusieurs types de composés. Ce sont soit des électrolytes, soit des molécules organiques, soit des acides. La proportion de chacun de ces constituants dépend de la nature du bois et des conditions de mise en pâte. Il serait superflu de modéliser le comportement de ces solutions en considérant tous les composés présents, puisqu'il en existe des centaines. Cependant, il est plus réaliste de représenter les liqueurs par des solutions ne contenant que des composés principaux. Pour simplifier le travail, une composition type des liqueurs kraft est supposée. Cette composition est utilisée pour la simulation d'un procédé de récupération.

Par ailleurs, seules les propriétés thermodynamiques qui caractérisent le comportement des solutions lors de leur traitement sont considérées. Les propriétés de transport (viscosité, tension de surface, etc.) dépassent le cadre de ce travail. Enfin, les propriétés modélisées sont: l'élévation du point de bulle (Boiling Point Rise, BPR), la masse volumique (ρ), la chaleur spécifique (C_p) et la constante d'équilibre de la réaction de caustification. Les trois premières, soit le BPR, ρ et C_p caractérisent la liqueur noire lors de l'évaporation. La dernière, K_{eq} , sert à déterminer la concentration à l'équilibre des produits de la réaction de caustification. Jusqu'à présent tous les modèles actuels de ces propriétés, à l'exception de K_{eq} , sont empiriques. Ils sont de type polynomial et ils ne donnent que la variation en fonction de la concentration totale des solides dissous. Ces modèles ne sont valides que pour des concentrations variant de 0% à 50-60%, en masse, de solides dissous. De plus, l'extrapolation des modèles polynomiaux n'approxime pas les non-idéalités des liqueurs à haute concentration de façon satisfaisante.

Dans le présent travail, un modèle de coefficient d'activité a été utilisé afin d'estimer le comportement non-idéal des liqueurs kraft. Ce dernier a été développé par Chen (1986). Il a été choisi car il est adapté à la modélisation de solutions chimiquement complexes. Les autres modèles utilisés sont ceux de Clarke et de Rackett pour le volume molaire. Les autres propriétés sont directement obtenues à partir du coefficient d'activité. Dans le cas où les données nécessaires aux calculs n'étaient pas disponibles, elles ont été négligées. Mentionnons également que pour certains composés, telle que la lignine, certaines propriétés du corps pur n'étaient pas disponibles dans la littérature. Étant essentielles aux calculs du modèle, elles ont été estimées à partir des propriétés du mélange, c'est-à-dire à partir des propriétés des liqueurs kraft.

Pour démontrer l'application possible du modèle développé dans ce travail, une simulation du procédé de récupération kraft a été effectuée. Cette simulation fut réalisée en deux

parties. Premièrement, il y a la simulation de l'évaporateur à effets multiples. Et deuxièmement, il y a la simulation de tout le procédé de caustification. La simulation de la chaudière de récupération n'a pas été effectuée puisque c'est une unité très complexe et la réalisation d'une simulation détaillée dépasse le cadre de ce travail.

La première partie de ce document présente donc une description du procédé de récupération kraft. Celle-ci permet de bien caractériser le contexte dans lequel se trouvent les solutions modélisées. La deuxième partie, traite en détail les liqueurs kraft, plus particulièrement, de la composition ainsi que de la nature des constituants. Cette partie aborde également les propriétés thermodynamiques des liqueurs ainsi que l'état actuel de la recherche dans ce domaine. La troisième partie présente divers modèles thermodynamiques qui existent dans la littérature. Leurs avantages et leurs inconvénients sont discutés afin de choisir le modèle le plus approprié pour la modélisation des liqueurs kraft. Ensuite, les résultats de la modélisation des propriétés thermodynamiques sont présentés et analysés. Finalement, les résultats de la simulation du procédé de récupération sont présentés et comparés à des données réelles.

CHAPITRE 1

DESCRIPTION DU PROCÉDÉ KRAFT

Le procédé de mise en pâte kraft utilise l'hydroxyde de sodium et le sulfure de sodium comme réactifs de mise en pâte des copeaux. Ces deux composés sont utilisés en très grande quantité et leur coût est élevé. Il est donc important de les récupérer afin de réduire les coûts d'exploitation. Le procédé kraft se divise en deux sections principales. La première est celle de la mise en pâte. La deuxième sert à récupérer les agents chimiques. Le procédé de récupération kraft a trois fonctions. Il sert à récupérer les agents chimiques actifs, à séparer les produits organiques qui ont une valeur de revente et à incinérer les matières organiques résiduelles afin de produire de la vapeur. Dans la majorité des cas, la fraction de matières organiques séparées pour fin de revente ne représente qu'une petite partie des matières dissoutes totales. Ainsi, leur rôle économique n'a qu'un impact minimal sur la viabilité du procédé. Donc, les buts principaux du procédé sont la récupération des réactifs et l'utilisation de la valeur énergétique des matières organiques pour produire de la vapeur. Le procédé de récupération kraft est un procédé cyclique qui implique quatre étapes. Celles-ci sont: l'évaporation, la combustion, la caustification et la calcination. La figure 1.1 présente le schéma du procédé kraft.

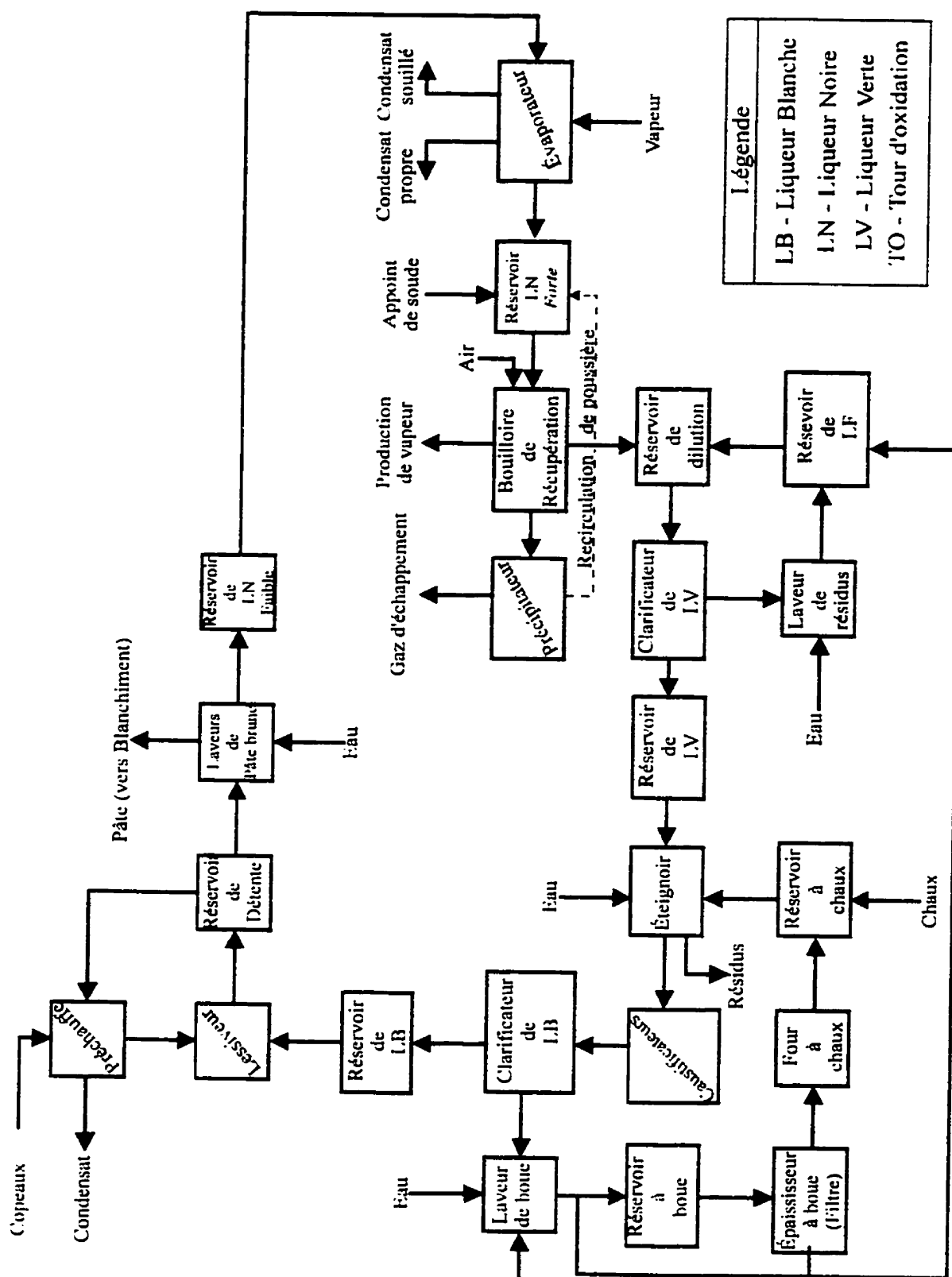


Figure 1.1 : Schéma du procédé de récupération Kraft

1.1 Description du procédé de mise en pâte Kraft

Le développement du procédé kraft date de la fin du dernier siècle. C'est C.F. Dahl qui a été le premier à utiliser le sulfate de sodium pour remplacer le carbonate de sodium qui était plus dispendieux. Le premier procédé commercial de mise en pâte kraft a été utilisé en Suède en 1885. Il faudra par la suite attendre jusqu'en 1930 afin de voir l'apparition de la chaudière de récupération telle qu'on la connaît aujourd'hui. Avec l'arrivée de cet appareil, le procédé connaîtra un succès important. On retrouve deux avantages majeurs du procédé kraft vis-à-vis des autres procédés soit : la résistance du papier produit et la "robustesse" du procédé. En d'autres termes, le procédé kraft est insensible aux perturbations causées par les variations dans la composition de la matière première.

Pour obtenir un papier aussi résistant, il faut séparer les fibres de bois en éliminant l'agent liant: la lignine. Pour ce faire, on utilise un procédé discontinu ou continu. Dans le procédé discontinu, les copeaux sont introduits dans une cuve avec une quantité de liqueur suffisante. La température de la cuve est alors augmentée par la circulation forcée de la liqueur de cuisson à travers un échangeur de chaleur. Il faut environ une heure et demie pour atteindre la température de cuisson d'environ 170 °C. Ceci laisse le temps à la liqueur de se diffuser à l'intérieur des copeaux. Ensuite, la température est maintenue pendant environ deux heures pour compléter les réactions de mise en pâte. À la fin de la cuisson, le contenu de la cuve est détendu pour permettre une séparation des copeaux, ces derniers ayant conservé leur forme malgré l'élimination quasi complète de la lignine. Le procédé en continu, quant à lui, est sensiblement le même. La distinction majeure se situe au niveau du lessiveur, qui dans ce cas, fonctionne comme un réacteur piston. Les copeaux circulent à travers le lessiveur où il existe un profil de température semblable à celui décrit pour le procédé discontinu. Le gradient de température est obtenu par le réchauffement local de la liqueur.

La chimie de mise en pâte est la même dans les deux cas. La figure 1.2 présente schématiquement ce processus; il se subdivise en trois étapes :

- 1- Diffusion des ions à l'intérieur des copeaux,
- 2- Réaction entre les ions et les composés du bois,
- 3- Diffusion des produits à l'extérieur des copeaux.

Lors du chauffage des copeaux c'est l'étape 1 qui prédomine. C'est aussi à ce moment qu'a lieu la majeure partie de la dégradation des fibres cellulosiques. Ce phénomène est provoqué par une dissolution des matières solubles et par la fragmentation des fibrilles par des réactions préférentielles. La délignification a lieu surtout durant l'étape 2. Les molécules polymériques de la lignine réagissent avec les ions hydroxydes et sulfures (OH^- , HS^-) pour former des fragments plus petits. Ces produits sont solubilisés dans la solution de mise en pâte. Finalement, les produits des réactions ainsi que les réactifs inutilisés diffusent vers l'extérieur des copeaux.

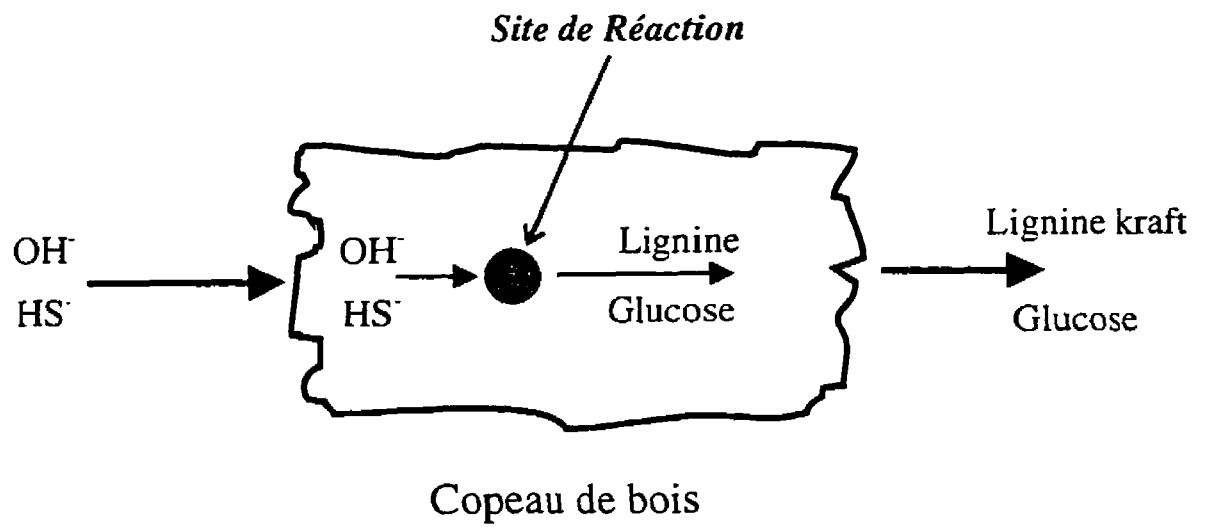


Figure 1.2 : Schématisation du processus de mise en pâte kraft

1.2 Procédé de récupération Kraft

Une fois la cuisson terminée, la solution de mise en pâte est séparée de la pâte par lavage à l'eau. Cette séparation est effectuée par des laveurs. L'avantage de cette technique est de récupérer le maximum de liqueur en minimisant la dilution. La solution de lavage usée constitue ce qu'on appelle la liqueur noire faible et c'est elle qui est acheminée vers le procédé de récupération.

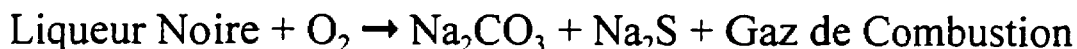
1.2.1 Évaporation

Une fois le lavage terminé, la pâte est envoyée vers l'atelier de blanchiment ou directement à la machine à papier pour les pâtes brunes. Quant à la liqueur noire, elle est envoyée vers les évaporateurs. L'étape de lavage permet de récupérer jusqu'à 97% des agents inorganiques. Auparavant, il y avait, avant l'étape d'évaporation, une étape d'oxydation de la liqueur. Sa fonction était d'oxyder les composés sulfurés pour éviter la formation de H_2S dans l'évaporateur à contact direct. Comme cet équipement est de moins en moins utilisé, l'étape d'oxydation a été éliminée, conservant ainsi la valeur énergétique de la liqueur résiduaire. Par la suite, la liqueur noire est concentrée de 15% à 50-55% massique de matières dissoutes, dans un évaporateur à effets multiples. Le premier effet de l'évaporateur est alimenté par de la vapeur à basse pression (3.5 atm) et c'est la vapeur produite qui est alimentée au deuxième effet. Ce type de processus à contre-courant permet une économie de vapeur. Ainsi, 5 kg d'évaporation sont produits par chaque kg de vapeur vive alimentée. Pour permettre de compenser l'augmentation du point d'ébullition dû à l'augmentation de la concentration, la pression d'opération des évaporateurs diminue de 2 à 0.15 atm de l'effet I à l'effet VI.. Finalement, la liqueur noire est concentrée jusqu'à 65-70% en masse dans un évaporateur à circulation forcée ou dans un cristalliseur. La concentration de la liqueur jusqu'à 62-74% massique rend sa combustion possible.

1.2.2 Combustion

La liqueur noire concentrée est ensuite alimentée à la chaudière de récupération. C'est au sein de cette immense unité que les constituants inorganiques de la liqueur sont récupérés et les organiques sont incinérés. C'est aussi à l'intérieur de cette unité que la chaleur des gaz de combustion est récupérée pour produire de la vapeur à haute et basse pression.

La chaudière de récupération est divisée en quatre sections. Il y a la section de réduction, de séchage/pyrolyse, d'oxydation et de production de vapeur. Premièrement, c'est au niveau de cette section de séchage que la liqueur noire est alimentée sous forme d'un jet fin. Les gouttelettes produites sont séchées par l'air primaire et les composés organiques sont dégradés par pyrolyse. Certains produits de la pyrolyse sont des gaz volatils. Deuxièmement, les gaz produits montent dans la section d'oxydation où ils sont incinérés. Troisièmement, les gaz de combustion sont acheminés vers la section de récupération de la chaleur où ils transfèrent leur énergie pour produire de la vapeur. Enfin, les composés inorganiques qui se trouvent sous forme particulaire, tombent de la section de séchage à la section de réduction où ils sont convertis, en absence d'oxygène, en carbonate de sodium et sulfure de sodium. La combustion de la liqueur peut être représentée à l'aide de la réaction suivante:



Les composés inorganiques sont récupérés sous forme de salin fondu (Na_2CO_3 , Na_2S). Quant aux gaz de combustion, la récupération énergétique se situe dans l'ordre de 65 %. La figure 1.3 présente un schéma d'une chaudière de récupération ainsi que les diverses réactions chimiques.

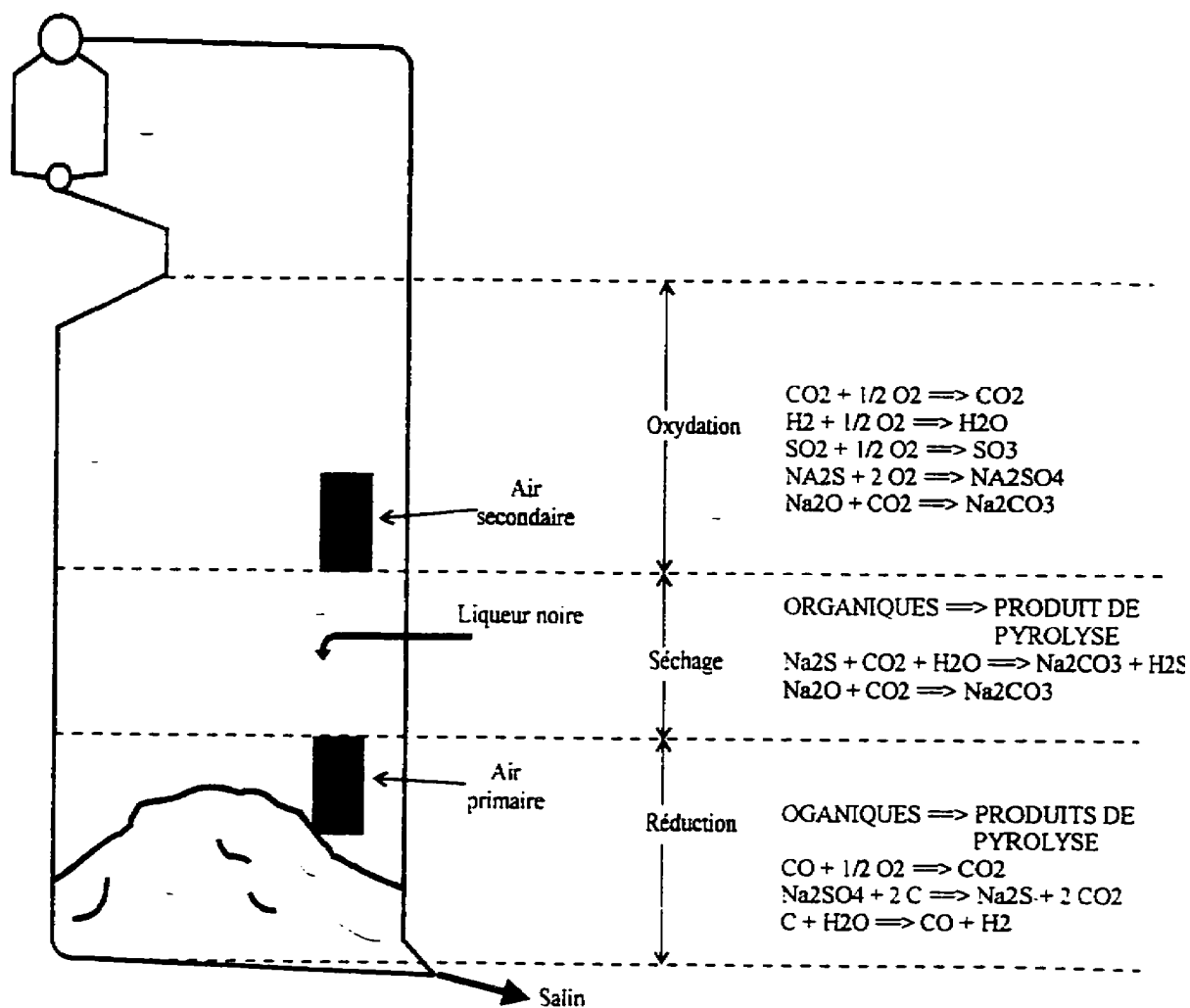
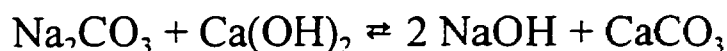


Figure 1.3 : Schéma de la chaudière de récupération montrant les zones réactionnelles

1.2.3 Caustification

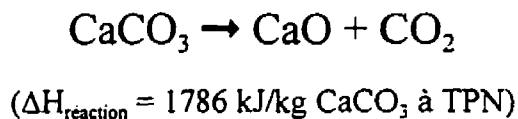
Le salin provenant de la chaudière est dissout dans de l'eau pour former une liqueur, de couleur verdâtre, qui est clarifiée et mélangée avec de la chaux. Cette étape convertit le carbonate de sodium en hydroxyde de sodium, qui est un des deux principaux constituants de la liqueur blanche. La réaction de caustification est la suivante :



Le Na_2S présent dans la liqueur reste inchangé et le CaCO_3 , insoluble dans la liqueur, est récupéré sous forme de boue de chaux, contenant à peu près 45% de solides. La liqueur blanche ainsi produite, contenant principalement du NaOH , Na_2S et du NaHS , est retournée vers le procédé de mise en pâte.

1.2.4 Calcination

La boue de chaux, séparée de la liqueur blanche, est lavée à l'aide de laveurs. L'eau de lavage est recirculée vers le réservoir de dilution du salin. La boue clarifiée est alors envoyée vers des filtres à presses où l'eau de la boue est éliminée. Cette étape est très importante, car elle permet de récupérer la majeure partie des composés sodiques qui handicapent l'étape de calcination. Les solides sortant des filtres à boue contiennent environ 30% d'eau et sont alimentés dans un four afin de transformer le carbonate de calcium (CaCO_3) en chaux (CaO) selon la réaction suivante :



La chaux est réutilisée pour la caustification. Un combustible alimente le four afin de fournir l'énergie nécessaire pour que la réaction ait lieu.

Finalement, on remarque que le procédé de récupération kraft est un procédé relativement fermé. Il y a peu de pertes de substances inorganiques. Cependant, le degré élevé de fermeture du procédé génère le problème d'accumulation de composés indésirables. Ce phénomène couplé à l'hétérogénéité du bois et des conditions de mise en pâte occasionne la présence d'une grande quantité de composés dans la liqueur noire. La figure 1.4 présente le schéma du procédé de caustification kraft. Le chapitre suivant traite de la composition de ces liqueurs.

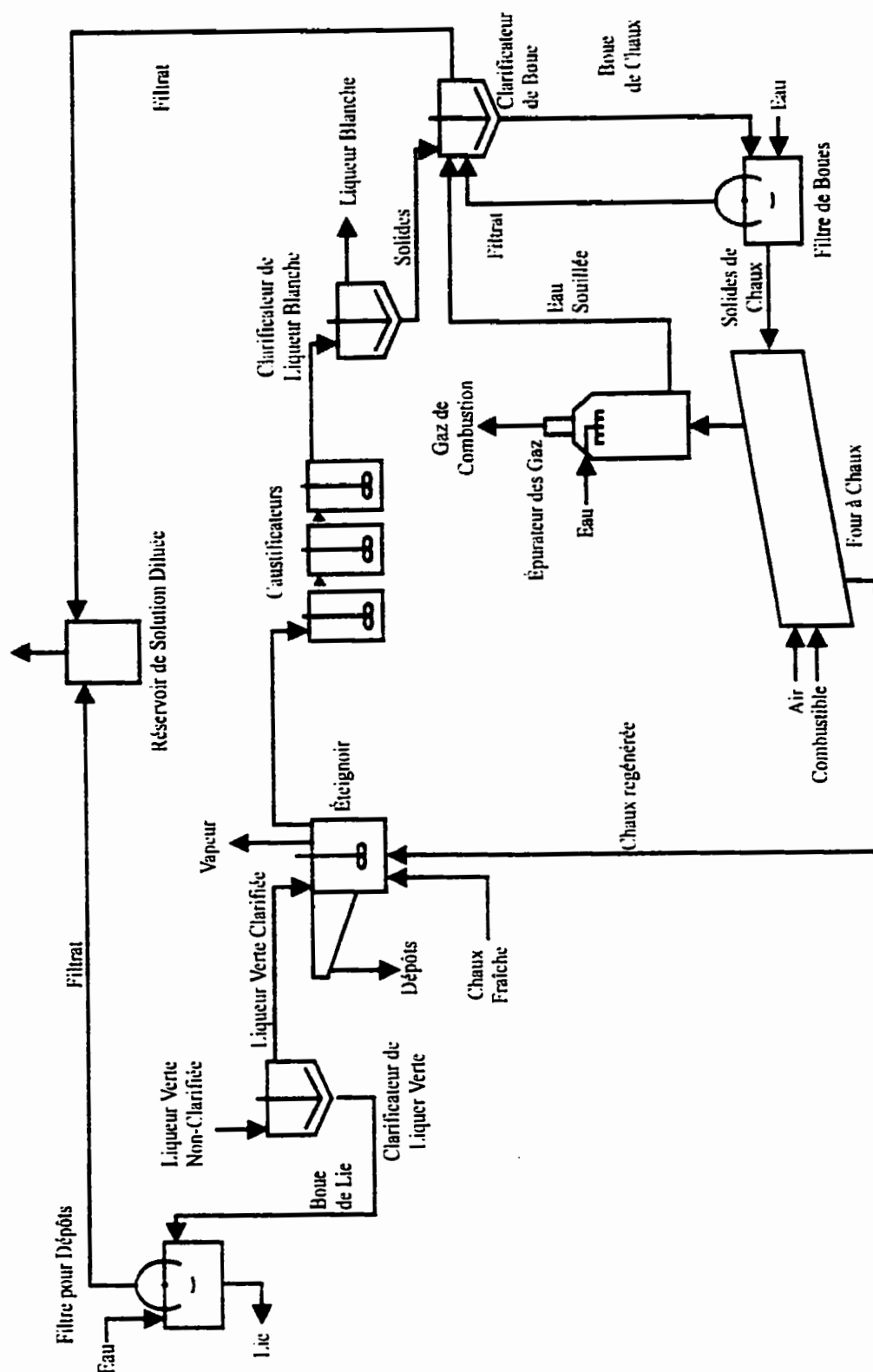


Figure 1.4 : Schéma du procédé de caustification

CHAPITRE 2

LIQUEURS KRAFT

Le procédé Kraft est un procédé de mise en pâte chimique. De ce fait, il existe en plus des réactions de dégradation de la lignine, des réactions secondaires avec la cellulose et l'hemicellulose. Malgré ce désavantage, le procédé demeure rentable puisque ce n'est que 10% de la cellulose et 50% de l'hémicellulose qui sont dégradées. Dans ces conditions, la liqueur noire contient un nombre considérable de composés. Les composés organiques que l'on retrouve dépendent de la nature du bois et des conditions d'opération lors de la mise en pâte. En plus des composés organiques, on retrouve dans la liqueur noire tous les composés inorganiques qui n'ont pas participé à la cuisson. Ce sont ces mêmes composés électrolytes que l'on retrouve dans les liqueurs vertes et blanches. Le présent chapitre traite de la nature des constituants des liqueurs. On retrouve également une section sur la composition typique de ces solutions. Finalement, certaines propriétés des liqueurs sont analysées et discutées.

2.1 Natures des constituants des liqueurs

Les types de composés que l'on retrouve dans les liqueurs kraft sont :

- Composés inorganiques
- Acides organiques
- Acides gras et résineux
- Hydrates de carbone
- Lignine

Chacune de ces classes de composés sont traitées distinctement puisque leur nature et leur comportement en solution sont différents. Seule la liqueur noire est abordée, car la liqueur verte et la liqueur blanche sont des solutions contenant seulement les composés inorganiques, mais en concentration différente.

2.1.1 Composés inorganiques

Les réactions de mise en pâte sont hétérogènes et la cinétique de réaction est assez lente. On peut donc s'attendre à retrouver plus ou moins de réactifs qui n'ont pas réagi dans la liqueur récupérée, si le temps de cuisson est insuffisant. Par ailleurs, la liqueur blanche, utilisée pour la mise en pâte, provient du procédé de récupération des liqueurs qui fonctionne en circuit fermé. Par conséquent, on retrouve aussi des inorganiques *indésirables* (dead load). La majorité des constituants inorganiques que l'on retrouve dans les solutions kraft sont des sels de sodium. Il y a aussi une faible quantité de sels de potassium, approximativement 10% de tous les sels inorganiques, provenant de la dilution du bois. Des corps inertes tels que des silices et de l'oxyde de fer peuvent aussi être présents, mais leur concentration est négligeable. Les principaux électrolytes composant les liqueurs kraft sont présentés au tableau 2.1.

Tableau 2.1 : Électrolytes des liqueurs Kraft

Composé	Concentration [g/l]
NaOH	19,35
Na ₂ S	46,55
Na ₂ CO ₃	182,97
Na ₂ SO ₄	25,19
NaCl	2,36
Na ₂ S ₂ O ₃	14,03
Na ₂ SO ₃	6,10
CaCO ₃	1,00

Tous les composés mentionnés dans ce tableau sont des électrolytes forts. Il sont en solution sous forme ionique. Il n'y a pas de précipitation dans le domaine de concentration que l'on retrouve dans le procédé de récupération kraft, à l'exception du carbonate de sodium (Na_2CO_3) et de la burkeite ($2\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$). Le carbonate ne précipite qu'à des concentrations très élevées, par contre la burkeite précipite à environ 50% massique de solides dissous, dans la liqueur noire. C'est d'ailleurs ce sel qui cause la majorité de l'encrassement des évaporateurs à effets multiples. Malheureusement, peu de données sont disponibles dans la littérature sur ce sel. Ainsi, sa précipitation n'a pas été considérée. On retrouve également, sur les tubes des évaporateurs, un dépôt de carbonate de calcium (CaCO_3). La concentration de ce sel est négligeable par rapport aux autres électrolytes à cause de sa faible solubilité dans la liqueur noire.

2.1.2 Acides organiques

Les acides organiques sont la deuxième classe de composés présents dans la liqueur noire. Ces acides proviennent du bois, plus particulièrement de la dégradation de la cellulose, et ils sont solubilisés lors de la mise en pâte. Bien que ce soit des acides faibles et que le pH des liqueurs soit très élevé ($\text{pH}=12$), ces acides sont ionisés presque en totalité. Les principaux acides organiques que l'on retrouve dans les liqueurs sont l'acide acétique (CH_3COOH) et l'acide formique (HCOOH). Évidemment, il y a d'autres acides organiques, mais leur concentration est faible.

2.1.3 Acides gras et acides résineux

L'ensemble des acides gras et résineux que l'on appelle, en industrie, le *TALL OIL* constitue la troisième classe de composés. Ces acides sont présents en solution comme savons. C'est-à-dire comme des sels composés d'un cation inorganique, généralement le sodium, et d'un anion organique qui est l'anion d'un acide gras ou résineux. Les acides gras et résineux

courants dans le procédé kraft sont présentés au tableau 2.2 . La solubilité minimale des savons est obtenue à environ 22-28% de solides dissous. C'est à ce moment que l'on récupère le tall oil par des écumeurs. Il faut noter que la majorité de ces composés se ressemblent. Seuls quelques groupements les distinguent entre eux. Donc, il paraît réaliste d'approximer la totalité du tall oil par seulement quelques composés principaux. Par exemple, les acides oléique et linoléique constituent 95% de la fraction d'acides gras présents dans la liqueur noire. Il est donc possible d'approximer la totalité des acides gras par un mélange de ces deux composés. L'erreur engendrée par ce type d'approximation est faible et l'avantage d'une telle hypothèse est de simplifier la composition de la liqueur noire. Par ailleurs, dans le cas des acides résineux, seul l'acide abiétique est disponible dans la banque de données d'ASPEN PLUS. Ainsi l'approximation des acides résineux par l'acide abiétique devient nécessaire, faute d'information. En plus, l'erreur commise par cette approximation est faible à cause de la similitude des acides résineux présents. Finalement, le tall oil tel qu'il est modélisé dans ce travail, est constitué de 66% d'acide gras (oléique, linoléique) et 34% d'acide résineux (abiétique):

- 33% Acide oléique
- 33% Acide linoléique
- 34 % Acide abiétique

De plus, la saponification de ces acides a été négligée car les propriétés des composés saponifiés ne sont pas disponibles dans la littérature.

Tableau 2.2 : Acides gras et résineux dans les liqueurs Kraft

Concentration globale	Acides	Concentration % mass.
Gras 45%	Oléique	50
	Linoléique	45
	Stéarique	2
	Palmitique	1
	Autres	2
Résineux 35%	Abiétique	27-37
	Dehydroabiétique	30
	Neoabiétique	5
	Palustrique	10-15
	Pimarique	1-2
	Isopimarique	8-15
20%	Autres	

2.1.4 Hydrates de carbone

Le bois se compose de fibres de cellulose et d'hémicellulose. Ces fibres sont assemblées à partir de polysaccharides. Ces derniers sont des polymères constitués principalement d'unités de glucose. Comme il a été mentionné antérieurement, une fraction de l'hémicellulose et de la cellulose est dégradée lors de la mise en pâte. Cette dégradation est due à une réaction séquentielle qui enlève un monomère à la fois. Cette réaction est communément appelée " peeling reaction ". Ce mécanisme de réaction conduit à la production de divers hydroxy-acides. Tous les produits de la dégradation des hydrates de carbone se ressemblent. Ils ne se distinguent que par quelques groupes fonctionnels ou par leur configuration. Le principal hydroxy-acide produit est l'acide glucoisaccharique. Il est possible d'approximer le comportement d'un mélange de molécules similaires par un composé type ou par un mélange idéal de quelques composés principaux. Ceci est d'autant plus valable que les molécules

possèdent des interactions et des dimensions similaires, ce qui est le cas des hydrates de carbones présents dans la liqueur noire (ASPEN, 1995). Donc, l'approximation de tous les hydroxy-acides, produits lors de la dégradation des hydrates de carbones, par l'hydroxy-acide principal (glucose) est justifiable (Kubes, 1994).

2.1.5 Lignine

Le dernier composant que l'on retrouve dans la liqueur noire est la lignine. Cette molécule est un polymère complexe formé de monomère de phényle propane. L'étude de la lignine est ralentie par un manque de techniques de séparation, dites douces, c'est-à-dire qui ne changent pas la structure lors de la séparation. Par conséquent, la structure exacte de la molécule de lignine n'est pas encore tout à fait connue (Goring, 1988). Cependant, la thiolignine, ou lignine kraft, qui se trouve déjà séparée a été étudiée (Marton, 1963,1964). La lignine de la liqueur noire a une masse moléculaire moyenne pondérée par la masse (M_w) de 3000 à 5000 (Sjöström, 1993) et une masse moléculaire moyenne pondérée par le nombre (M_n) plus petite. Ainsi, sa polydispersité (M_w/M_n) est élevée (≈ 3 à 5). Dans l'éventail de grosseurs des molécules de lignine, il existe des molécules beaucoup plus petites (10 atomes de carbone) qui se retrouvent en solution (Sjöström, 1993). Une autre propriété peu connue de la lignine est son comportement polyélectrolytique. En effet, il existe sur le polymère de lignine plusieurs groupes fonctionnels qui en solution se dissocient en ions phénolates et carboxylates (Kocurek, 1989). Malgré toutes ces distinctions, peu de différences chimiques ont été observées entre divers thiolignines (Kocurek, 1989). Selon Goring (1989), la lignine soluble a une structure tridimensionnelle, variant en M_w , et est composée d'unités de phényle propane. Dans la littérature (Kocurek, 1989), il est suggéré d'utiliser un polymère de phényle propane, avec un contenu de 0.96 groupe méthoxyle ($-OCH_3$) par monomère pour modéliser la lignine.

Dans ce travail, le logiciel utilisé ne peut pas traiter les polymères. Il faut donc faire des approximations qui permettront la modélisation, en dépit de cette lacune. Une première approximation consiste à utiliser la structure moléculaire du monomère de la lignine. Par exemple, la masse moléculaire de la lignine utilisée lors de la modélisation est de 135.2, qui est celle du $C_9H_{12}O$. Par ailleurs, il a été démontré que c'est la fraction volumique et non la fraction molaire qui détermine les propriétés collégatives des solutions polymériques. Alors, il serait plus approprié d'utiliser une masse moléculaire faible et une concentration molaire plus élevée approximant ainsi la fraction volumique réelle de la lignine kraft dans la liqueur noire. Finalement, des études récentes (Dutta, 1989, Rudatin, 1989) suggèrent que les molécules de lignine subissent des forces intermoléculaires importantes et que ces forces causent l'association des molécules de lignine. Comme peu d'informations sont disponibles sur ce sujet, l'associativité des molécules de lignine a été négligée.

En conclusion, on remarque la diversité des constituants de la liqueur noire. Un manque de données couplé à cette diversité fait en sorte qu'il soit nécessaire de faire certaines hypothèses simplificatrices. Le tableau 2.3 présente un résumé de ces hypothèses. Cette hétérogénéité exige un modèle thermodynamique qui tient compte de tous ces composés. Le chapitre suivant traite des divers modèles disponibles pour le calcul des propriétés de solutions complexes.

2.2 Composition des liqueurs kraft

Maintenant que la nature des composés des liqueurs a été présentée, il est souhaitable d'établir une composition typique. Seules les liqueurs noire et verte sont spécifiées, car la liqueur blanche est un produit du procédé de récupération, donc sa composition est fonction de la composition des deux autres liqueurs et des conditions d'opération. Sachant qu'il existe un nombre considérable de composés dans les liqueurs, il est nécessaire de négliger ceux dont la concentration est très faible. Cette approche simplifie les calculs et n'a qu'un impact mineur sur les résultats. Les composés qui ont été négligés sont ceux dont la concentration est inférieure à 0.5 % en masse. Ces derniers sont généralement de la silice, du carbonate de calcium, des ions métalliques et quelques molécules organiques. Tous ces composés proviennent du procédé de récupération ou de la dilution du bois. Il faut noter que dans certains cas, un groupe de composés a été approximé par un ou plusieurs composés qui constituent ce groupe. Il s'en suit que certains composés aient été négligés, mais leur impact sur les propriétés a été considéré. Par exemple, le tall oil a été représenté par seulement trois molécules, même si ce groupe est constitué de plusieurs molécules. Ce type d'approche permet de diminuer la complexité du problème tout en minimisant les erreurs d'approximation.

Tableau 2.3 : Résumé des hypothèses simplificatrices

No.	Hypothèse
1	Composés avec concentration < 0.5% mass. sont négligés
2	Tall oil constitué uniquement d'acide oléique, linoléique et abiétique
3	Saponification du tall oil négligeable
4	Propriétés des hydrates de carbone en solution similaire à celles du glucose
5	Comportement polymérique de la lignine négligeable
6	Effet de la précipitation de la burkeite, négligeable sur les propriétés de la liqueur noire

2.2.1 Composition de la liqueur noire

Le tableau 2.4 présente la composition de la liqueur noire telle qu'elle est utilisée dans ce travail. Cette composition est obtenue à partir des compositions types données dans Kocurek (1989). Cette composition est importante puisqu'elle est utilisée pour évaluer les propriétés de la lignine pure. En effet, les propriétés d'une solution, comme la liqueur noire, dépendent de sa composition. Comme les propriétés des liqueurs kraft sont généralement données en fonction d'une concentration globale (TDS; Total dissolved solids) il faut supposer que la liqueur utilisée lors des mesures des propriétés possède une composition typique. La connaissance des propriétés de la solution, donc de la liqueur, et toutes les propriétés des composés purs à l'exception de la lignine, permet l'estimation des propriétés de la lignine. Par exemple, si la densité de la liqueur est connue et si la densité de tous les composés de la liqueur est connue, sauf pour la lignine, alors on peut calculer les propriétés de la lignine.

2.2.2 Composition de la liqueur verte

Le tableau 2.5 présente la composition de la liqueur verte. Elle est nécessaire pour la simulation du procédé de caustification. Comme la modélisation de la bouilloire de récupération dépasse le cadre de ce travail, il faut alors spécifier la composition de la liqueur qui entre dans le procédé de caustification et qui provient du réservoir de dilution du salin. La composition type donnée par Kocurek (1989) est utilisée pour ce travail.

Tableau 2.4 : Composition typique de la liqueur noire

Composé	Concentration % mass.
H ₂ O	85,000
NaOH	0,154
Na ₂ S	0,449
Na ₂ CO ₃	1,134
Na ₂ SO ₄	0,545
NaCl	0,161
Na ₂ S ₂ O ₃	0,737
Na ⁺	1,500
K ⁺	0,210
A. Acétique	0,750
A. Formique	0,450
Méthanol	0,150
A. Abiétique	0,200
A. Oléique	0,200
A. Linoléique	0,200
Glucose	3,300
Lignine	4,860

Tableau 2.5 : Composition de la liqueur verte

Composé	Concentration [g/l]
NaOH	19,35
Na ₂ S	46,55
Na ₂ CO ₃	182,97
Na ₂ SO ₄	25,19
NaCl	2,36
Na ₂ S ₂ O ₃	14,03
Na ₂ SO ₃	6,10
CaCO ₃	1,00

2.3 Propriétés des liqueurs

Les propriétés qui sont d'un intérêt particulier sont celles qui caractérisent le comportement des liqueurs lors de leur traitement. Dans le cas de la liqueur noire, ces propriétés sont la température d'ébullition, la densité, la chaleur spécifique, la viscosité, la tension superficielle et la conductivité thermique. En ce qui concerne la liqueur verte, la constante d'équilibre de la réaction de caustification, la vitesse de précipitation ainsi que la densité des boues sont importantes. Les autres propriétés, ayant un impact mineur sur le procédé, ne sont généralement, pas considérées. Il est possible de subdiviser les propriétés des liqueurs en deux catégories. Premièrement, il y a les propriétés thermodynamiques dont la température d'ébullition, la chaleur spécifique, la densité et l'équilibre de caustification et deuxièmement, il y a les propriétés dites de transport. C'est-à-dire, celles qui se rapportent aux phénomènes d'échanges. Comme le présent travail traite de la thermodynamique, seulement les propriétés correspondantes seront abordées. Dans ces conditions, ce sous-chapitre traite de la température d'ébullition, la densité, la chaleur spécifique et l'équilibre de caustification.

2.3.1 Élévation du point de bulle

La propriété la plus importante pour la conception du système d'évaporation de la liqueur noire est la température d'ébullition. Dans l'industrie des pâtes et papier, on remplace cette propriété par une expression correspondante soit l'élévation du point de bulle (eq. 3.8). Le BPR est la différence entre la température d'ébullition de la liqueur noire et celle de l'eau pure à la même pression. La raison principale qui motive cette conversion est liée à l'opération de l'évaporateur à effets multiples. L'évaporateur utilise comme fluide chaud de la vapeur produite à l'effet précédent. Comme cette vapeur est essentiellement de l'eau, sa température de condensation correspond à la température d'ébullition de l'eau à cette pression. La différence entre la température d'ébullition de la liqueur et celle de l'eau équivaut à la perte de capacité des évaporateurs due à l'augmentation de la concentration.

Le BPR dépend de la concentration de la liqueur particulièrement de la concentration des inorganiques (Frederick, 1980). Quant à la pression, son impact sur le BPR est moindre. Généralement, on utilise le BPR estimé à pression atmosphérique pour toute la gamme de pression que l'on retrouve dans le procédé kraft. Plusieurs auteurs (Frederick, 1980, Szymonsky, 1985, Robinson, 1986) ont étudié l'élévation du point de bulle de la liqueur noire en fonction des solides dissous. Généralement, leur travail porte sur le développement des techniques de mesure du BPR et sur la modélisation du BPR. Néanmoins, il n'existe aucune technique qui mesure la température d'ébullition dans toute la gamme de concentration (0 - 100 %) des solides dissous. Une telle technique permettrait une meilleure caractérisation du comportement thermodynamique de la liqueur noire. En principe, toutes les techniques actuelles de mesure ne donnent qu'une idée approximative du comportement, car à concentration élevée l'équilibre liquide-vapeur est difficile à obtenir (Robinson, 1986). Malgré ceci, les estimations fournies sont adéquates pour des fins de conception. En outre, il n'existe aucune étude sur la variation du BPR en fonction de la composition de la liqueur. L'impact de chaque constituant de la liqueur noire sur le BPR n'est pas encore bien connue. Le tableau 2.6 présente les différentes corrélations disponibles pour l'estimation du BPR.

Tableau 2.6 : L'élévation du point de bulle en fonction des solides dissous

Corrélation	Validité	Source
$BPR = A \left(\frac{TDS}{1 - TDS} \right)$	0<TDS<50%	Kocurek, 1989
$BPR = B \left(\frac{1}{4} + \frac{3}{4} \left(\frac{TDS}{1 - TDS} \right) \right)$	TDS>50%	Laurola, 1981
$BPR = \frac{1}{-0,046} \ln \left \frac{1 - TDS}{54,678} \right - 100$	TDS>85%	Robinson, 1986

2.3.2 Masse volumique

La deuxième propriété nécessaire pour réaliser la modélisation et la conception du procédé de récupération est la densité. Le volume molaire, qui est une propriété connexe, est aussi requis pour la modélisation de l'équilibre des phases. Il existe quelques études sur la masse volumique de la liqueur noire (Kobe, 1949, Han, 1957, Hunter, 1953, Zaman, 1994) et dans presque tous les cas on ne rapporte que la masse volumique en fonction des solides dissous

ou de la fraction des substances inorganiques. Selon Han (1957), la relation entre la masse volumique et la fraction des solides dissous est quasi-linéaire. D'autres (Zaman, 1994) obtiennent des relations parfaitement linéaires. L'ordre de grandeur des erreurs expérimentales est approximativement égal à celui de la variation quadratique de la masse volumique. Dans ce cas, il est impossible, avec les techniques actuelles, d'affirmer si la variation de la masse volumique en fonction de la concentration des solides est quadratique ou linéaire. Dans toutes les études antérieures, exceptée celle de Zaman (1994), la variation de la masse volumique n'a été étudiée que pour des concentrations de solides dissous variant de 0 à 60% massique. Si bien que, tous les modèles disponibles ne tiennent compte que de la concentration globale et de la température. En plus, ils ont un domaine de validité limité. La dernière étude sur ce sujet (Zaman, 1994) porte sur toute la gamme de concentration (0 à 100%). Elle révèle que la liqueur noire subit deux transitions thermodynamiques de deuxième ordre $(\partial\rho/\partial x)_{T,P}$, l'une à 65% et l'autre à 85% de concentration. C'est ce phénomène qui explique une surestimation de la masse volumique si le mélange est considéré comme un mélange binaire idéal: solides et eau. Cependant, un élément reste commun à toutes les études antérieures: la variation de la masse volumique est exprimée en fonction de la concentration globale. Aucune des corrélations disponibles dans la littérature ne tient compte de la proportion des organiques par rapport aux inorganiques, malgré le lien direct entre ces éléments. Finalement, la conception de systèmes qui évaporent la liqueur noire jusqu'à des concentrations de 75 à 80% nécessitent plus d'étude sur la variation de la masse volumique de la liqueur noire en fonction de la concentration. Dans ce travail, la variation de la masse volumique en fonction du rapport organiques sur inorganiques est implicite, puisque la masse volumique est calculée à partir de la somme des masses volumiques des constituants.

2.3.3 Chaleur spécifique

La propriété la plus importante pour le calcul de bilans thermiques est la chaleur spécifique. En effet, cette propriété relie la température à la chaleur. Tout comme la masse volumique, la chaleur spécifique a été étudiée en fonction d'une variation de la concentration globale et de la température. Les études antérieures telle que celle de Harvin (1953) en est un exemple. De plus, cette étude ne porte que sur des concentrations allant de 0 à 55% massique. Une étude plus récente (Masse, 1987) porte sur la variation du C_p pour des concentrations variant de 0 à 99%. Elle démontre que la chaleur spécifique ne peut être considérée comme étant celle d'un mélange idéal. Il faut ajouter un terme d'excès qui pourrait correspondre à l'enthalpie de mélange. Son étude suggère que la chaleur spécifique cesse de varier linéairement à partir d'une concentration de 50% de solides. Enfin, une technique de mesure récente (Stoy, 1994a) a été utilisée (Stoy, 1994b) pour mesurer l'enthalpie de dilution de la liqueur noire. Cette étude démontre que l'enthalpie de dilution correspond à 4 à 6% de la chaleur totale nécessaire à l'évaporateur. Cependant, il n'existe pas d'étude sur la variation de l'enthalpie de dilution en fonction de la composition des solides.

2.3.4 Équilibre de caustification

En ce qui concerne la liqueur verte, la seule propriété qui suscite un intérêt majeur est l'équilibre de la réaction de caustification (voir eq. 3.17). Cet équilibre est important à cause de son impact sur la concentration de la liqueur blanche. En effet, la réaction atteint un équilibre avant d'être complétée. Il faut déterminer cet équilibre avec le plus de précision possible si on veut estimer la quantité de chaux (CaO) qu'il faut ajouter à la liqueur verte. Selon la littérature, il ne faut pas ajouter plus de chaux que la quantité stoechiométrique, car le surplus entrave la sédimentation du CaCO_3 . Par ailleurs, la modification de la constante d'équilibre ne peut se faire que si l'on connaît les paramètres qui régissent cette réaction. Plusieurs auteurs (Lindberg, 1983, Mondal, 1989, Ransdell, 1991, Daily, 1992, Theliander,

1992, Wang, 1994) ont étudié l'équilibre de caustification. Plusieurs d'entre eux (Linberg, 1983; Mondal, 1989; Theliander, 1992) expriment la constante d'équilibre en fonction de la concentration de certains ions présents en solution (Na^+ , K^+ , OH^- , CO_3^{2-}). L'impact de la température est généralement négligé pour cette réaction car son enthalpie de réaction est très faible (6 à 9 kJ/mol), donc une variation de température de quelques degrés n'affecte pas la réaction de façon appréciable. L'apparition sur le marché des caustificateurs sous pression encourage la recherche sur les effets de la température sur l'équilibre de caustification (Theliander, 1992). Ce type d'unité permet une augmentation appréciable de la température de réaction, donc une augmentation de la vitesse de réaction. De plus, elle permet une augmentation de la constante d'équilibre ce qui correspond à une augmentation de conversion du carbonate en hydroxyde. L'influence des autres ions présents en solution a été étudiée par Lindberg (1983). Son étude révèle que tous les ions que l'on retrouve généralement dans la liqueur verte, dans leur concentration usuelle, n'ont aucun impact majeur. L'influence de l'ion HS^- a été étudiée par Linberg (1983), mais aussi par Ransdell (1991). Dans le premier cas on mentionne que l'ion hydrosulfite n'a aucun impact et dans l'autre cas, on mentionne qu'il y a une légère diminution de la constante d'équilibre. Il semblerait que la conclusion de Ransdell soit plus exacte puisque l'ion hydroxyde est en équilibre ionique avec les ions S^{2-} et OH^- .

Récemment, on retrouve dans la littérature des modèles de la constante d'équilibre basés sur un modèle thermodynamique (Daily, 1992). Ce modèle calcule la constante d'équilibre en fonction de l'énergie libre de Gibbs et en fonction des coefficients d'activités des ions qui participent à la réaction. L'avantage de ce type d'approche est que le calcul des coefficients d'activité tient compte de tous les paramètres qui influencent la réaction. Wang (1994) a modifié le modèle de Daily pour éliminer les paramètres ajustables du modèle en remplaçant ces derniers par des paramètres d'interaction disponibles dans la littérature.

Un des aspects importants de la réaction de caustification est sa cinétique. En effet, la réaction de caustification est une réaction hétérogène qui possède un temps de réaction de 1 à 2 heures. Ce phénomène a un impact considérable sur l'opération du procédé de caustification. Dans le présent travail, le logiciel de simulation utilisé ne permet pas de tenir compte de la cinétique de réaction et l'équilibre thermodynamique simultanément. Malgré cette contrainte, le cas réel est simplifié car on opère en usine à des concentrations de chaux qui sont inférieures à la concentration stoechiométrique. Ainsi, l'équilibre thermodynamique n'est pas atteint et le temps nécessaire à la conversion complète de la chaux est diminué.

Dans ce chapitre, chacun des composants des liqueurs kraft ont été décrits. Les composés organiques principaux sont la lignine, qui a été modélisée comme un monomère, et les hydrates de carbones qui ont été modélisés par le glucose. Les autres composés organiques sont l'acide acétique, l'acide formique et le méthanol. On retrouve aussi des savons d'acides gras et résineux qui sont modélisés comme des composés moléculaires n'ayant pas subi de saponification. Enfin, une composition type des liqueurs kraft a été établie afin de calculer les propriétés de la lignine à partir des propriétés de la liqueur noire. Les propriétés des liqueurs ont aussi été présentées dans ce chapitre. Les résultats des recherches récentes ont été énumérés et discutés. Le chapitre suivant traite des modèles thermodynamiques des liqueurs et de leur application sur les propriétés des liqueurs kraft.

CHAPITRE 3

MODÉLISATION THERMODYNAMIQUE

On a démontré dans les chapitres précédents l'importance de l'équilibre thermodynamique des solutions. Le problème revient à prédire la distribution des phases et leur composition connaissant soit, la température ou la pression et la quantité de chaque composant. Donc, la modélisation consiste à calculer deux des propriétés (T , P , x , y) à partir des deux autres. Pour ce faire, il faut savoir le comportement non-idéal de la solution. Ce comportement est décrit par le coefficient d'activité de chaque composé dans chacune des phases. Ainsi, la première partie du chapitre traite des calculs d'équilibre. La deuxième partie présente les différents modèles du coefficient d'activité et discute de leurs avantages et inconvénients. La troisième partie traite de la modélisation des propriétés, à l'équilibre, des liqueurs kraft. Finalement, la quatrième partie explique l'algorithme de calcul des paramètres d'interaction qui sont nécessaires au calcul du coefficient d'activité.

3.1 Calculs d'équilibre

Tel que mentionné au chapitre précédent, il existe dans les liqueurs kraft deux types de composés: les électrolytes et les composés moléculaires. Une des différences majeures entre ces types de composé est leur volatilité. Les électrolytes participent à l'équilibre chimique (liquide-solide), tandis que les composés moléculaires participent à l'équilibre des phases (liquide-vapeur). La distinction entre ces deux systèmes est l'existence de réactions de dissolution/précipitation dans le cas de l'équilibre chimique.

La condition pour qu'il y ait équilibre liquide-vapeur est :

$$f_i^L = f_i^V \quad (3.1)$$

Cette contrainte doit être respectée pour tous les composés qui participent à l'équilibre liquide-vapeur. Si on remplace les termes de fugacité par leur expression équivalente on obtient :

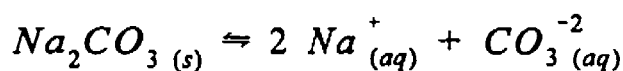
$$\phi_i^V y_i P = \gamma_i x_i f_i^{oL} \quad (3.2)$$

Ainsi, le calcul de la composition de la phase vapeur à l'équilibre est fonction de la pression de saturation et de la composition de la phase liquide. Pour résoudre cette équation il faut calculer le coefficient de fugacité en phase vapeur et le coefficient d'activité en phase liquide. Ces termes sont calculés à partir d'équations d'état pour le coefficient de fugacité (eq. 3.3a) et par des modèles du coefficient d'activité (eq. 3.3b).

$$\ln (\Phi_i^V) = Fct. \left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right) \quad (3.3a)$$

$$\ln (\gamma_i) = \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial G^E}{\partial n_i} \right) \quad (3.3b)$$

En plus de l'équilibre liquide vapeur, il existe, dans le cas des liqueurs kraft, l'équilibre chimique pour les électrolytes présents dans la phase aqueuse. L'importance de cet équilibre est démontrée ici par l'exemple du carbonate de sodium. À l'équilibre, la réaction suivante se produit :



Cette réaction est régie par sa constante d'équilibre, ou dans le cas de sels par sa constante de solubilité. Cette constante s'écrit :

$$K_{ps} = \left(\gamma_{Na^+}^2 \cdot x_{Na^+}^2 \right) \times \left(\gamma_{CO_3^{2-}} \cdot x_{CO_3^{2-}} \right) = \alpha_{Na^+}^2 \times \alpha_{CO_3^{2-}} \quad (3.4)$$

Dans ce cas, le produit des activités des ions permet de déterminer s'il y a équilibre chimique entre les divers composés présents en solution. Ici on remarque la dépendance de la constante d'équilibre du coefficient d'activité. Ce coefficient est calculé par un modèle du coefficient d'activité approprié (eqs. 3.3b et 3.6).

Finalement, la résolution de l'équation 3.2 pour tous les composés volatils et la résolution de l'équation 3.3 pour tous les composés non volatils (électrolytes) permettent de déterminer les compositions à l'équilibre pour une pression et une température donnée. La résolution de ces équations se fait de façon itérative. La figure 3.1 présente la séquence de résolution des équations qui déterminent les équilibres chimiques et phasiques.

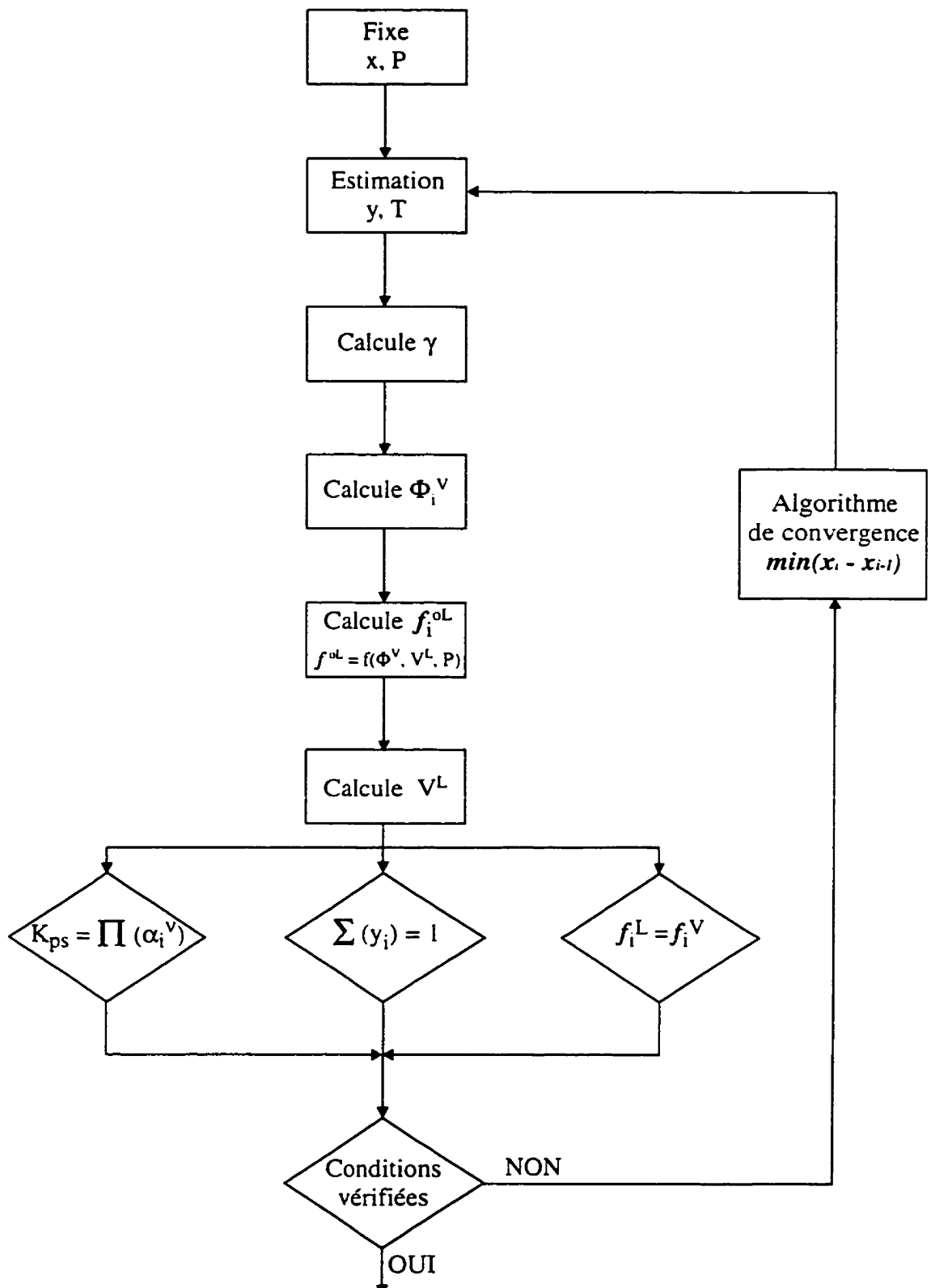


Figure 3.1 : Algorithme de calcul des équilibres

3.2 Modèles du coefficient d'activité

Selon ce qui précède il est évident que l'exactitude du calcul des conditions à l'équilibre dépend de la modélisation du coefficient d'activité. Le premier modèle du coefficient d'activité, pour les électrolytes, a été présenté par Debye et Hückel en 1923. Ce modèle ne s'applique qu'à des solutions très diluées. Par la suite, il a été modifié (Güntelberg, 1926; Guggenheim, 1926; Pitzer, 1973) pour accroître son applicabilité. Enfin, plusieurs autres modèles du coefficient d'activité ont fait leur apparition (Meissner, 1972; Pitzer, 1973; Bromley, 1973; Planche, 1981; Chen, 1986; Liu, 1991; Lin, 1993). La majorité de ces modèles sont basés sur la théorie développée par Debye et Hückel. Cette théorie décrit les électrolytes en solutions comme des charges ponctuelles qui subissent des forces d'attractions des ions avoisinants (courte portée) et éloignés (longue portée). C'est l'interprétation de ces deux contributions qui distingue les modèles entre eux. Ces modèles sont dits de type " primitif ". Il y eut aussi des modèles qui ne sont pas basés sur cette approche. Le plus connu étant celui de Planche (1981). Ce dernier est de type " équation d'état ", c'est-à-dire qu'il considère la solution comme un ensemble. Toutefois, ce type de modèle a reçu peu d'attention.

3.2.1 Modèle de Pitzer

Dans les modèles qui ont été mentionnés précédemment, c'est celui de Pitzer qui a été le plus utilisé pour décrire des solutions aqueuses d'électrolytes. Ce modèle s'exprime par l'équation 3.5. Le premier terme ($f(I)$) représente la contribution de longue portée et il tient compte de forces électrostatiques entre les ions. Le deuxième terme est la contribution de courte portée. Le terme λ_{ij} est un paramètre exponentiel sous forme polynomiale qui dépend des forces ioniques. Le dernier terme (μ_{ijk}) est un paramètre d'interaction ternaire entre les ions et molécules i, j, k .

$$\frac{G^E}{RT} = n_w f(I) + \frac{1}{n_w} \sum_{ij} (\lambda_{ij} n_i n_j) + \frac{1}{n_w^2} \sum_{ijk} (\mu_{ijk} n_i n_j n_k) \quad (3.5)$$

Plusieurs auteurs (Edward, 1978; Holmes, 1981) ont utilisé le modèle de Pitzer. Il a même été utilisé pour la modélisation des propriétés de la liqueur verte (Daily, 1992; Wang, 1994). Cependant, ce modèle n'est utilisable que pour des concentrations faibles à moyennes (< 6 M). De plus, il ne considère pas les interactions entre plusieurs solvants présents en solution.

3.2.2 Modèle de Chen

Un autre modèle qui a été utilisé pour la modélisation des solutions électrolytiques est le modèle de Chen (1982). Ce modèle calcule l'énergie libre de Gibbs en excès (contribution non idéale) à partir de deux contributions. Le premier terme est le modèle de **Pitzer-Debye-Huckel** (PDH) qui représente la contribution des interactions à longue portée. Et le deuxième terme est basé sur la théorie de **Non-Random-Two-Liquid** (NRTL) pour déterminer la contribution des interactions à courte portée (Renon, 1968). Ce modèle est basé sur deux hypothèses fondamentales suivantes:

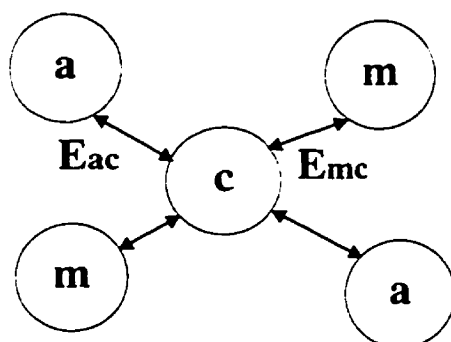
- La répulsion des ions de même charge
- La neutralité électronique locale

L'hypothèse de la répulsion des ions de même charge stipule que la composition locale des cations autour d'un cation est nulle, de même que pour les anions autour d'un anion. Ceci implique que la force de répulsion entre les ions de même charge est très grande. Ensuite, l'hypothèse sur la neutralité électronique locale suppose que la distribution d'anions et cations

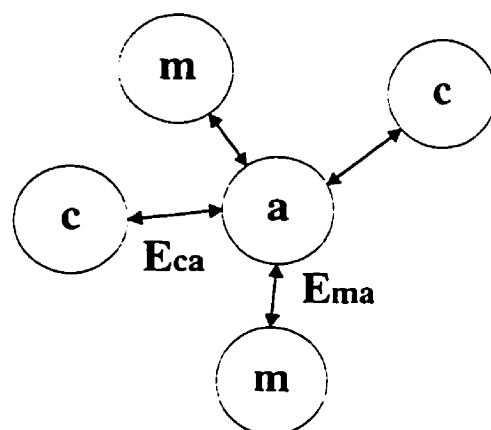
autour d'une espèce moléculaire centrale est telle que la charge totale est zéro. La figure 3.2 présente schématiquement la contribution NRTL pour un électrolyte fort en solution aqueuse. Finalement, l'expression de l'énergie libre de Gibbs en excès due à la contribution NRTL est égale à :

$$\begin{aligned}
 \frac{G_m^{E,NRTL}}{RT} = & \sum_B X_B \frac{\sum_j X_j G_{jB} \tau_{jB}}{\sum_k X_k G_{kB}} \\
 & + \sum_c X_c \sum_{a'} \left(\frac{X_{a'}}{\sum_{a''} X_{a''}} X_{a''} \right) \frac{\sum_j X_j G_{jc,a'c} \tau_{jc,a'c}}{\sum_k X_k G_{kc,a'c}} \\
 & + \sum_a X_a \sum_{c'} \left(\frac{X_{c'}}{\sum_{c''} X_{c''}} X_{c''} \right) \frac{\sum_j X_j G_{ja,c'a} \tau_{ja,c'a}}{\sum_k X_k G_{ka,c'a}}
 \end{aligned} \tag{3.6}$$

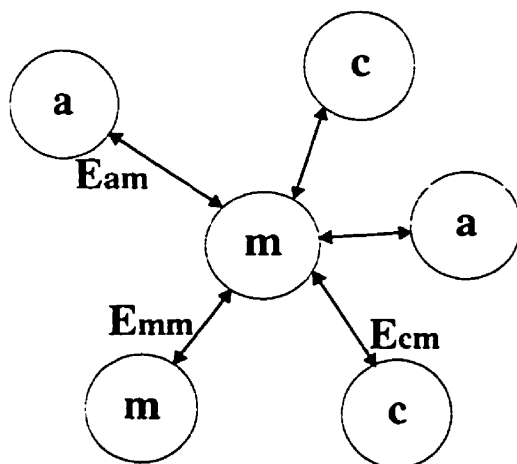
Cation au centre



Anion au centre



Molécule au centre



E_{ij} = Énergie d'interaction

a = anion
c = cation
m = molécule

Figure 3.2 : Représentation du modèle de Chen

Le modèle de Chen a l'avantage de pouvoir être utilisé pour plusieurs types de solutions. Il tient compte des interactions entre ion-ion, molécule-ion et molécule-molécule. Outre cet avantage, celui-ci a été utilisé pour modéliser des solutions de concentration faible à élevée (Pinsky, 1994). Selon Chen, ce modèle peut être utilisé pour des solutions de faible concentration jusqu'à des sels fondus.

Des études (Ball, 1985; Eriksson, 1994) démontrent que le modèle de Chen est moins précis à faible concentration que le modèle de Pitzer. Cette précision étant due au nombre de paramètres ajustables et au développement théorique des forces de courte portée. Le modèle de Pitzer compte plus de paramètres que celui de Chen. Par ailleurs, le procédé de récupération kraft est un procédé qui contient des solutions complexes ayant des concentrations faibles à très fortes (salin). Alors, il semble plus avantageux d'utiliser le modèle de Chen qui a un champ d'application plus grand. C'est pour ces motifs que les calculs du présent travail ont été effectués à l'aide du modèle de Chen.

3.2.3 État de référence

Le modèle Chen est basé sur un état de référence dit asymétrique. C'est-à-dire, que le solvant, dans le cas présent de l'eau, et tous les composés moléculaires ont un coefficient d'activité unitaire lorsqu'ils sont purs. Les composés ioniques ont un coefficient égal à un à dilution infinie. La température de référence pour les calculs enthalpiques est de 298 K.

Dans le présent travail, l'état de référence utilisé est l'état par défaut d' ASPEN PLUS. Ce dernier étant le même que celui utilisé par Chen.

3.3 Modélisation des propriétés des liqueurs

Tel que mentionné préalablement, les propriétés étudiées dans ce travail sont : l'élévation du point de bulle (BPR), la densité, la chaleur spécifique et l'équilibre de la réaction de caustification. Les trois premières concernent la liqueur noire, tandis que la dernière porte sur la liqueur verte. Les propriétés modélisées sont basées sur une composition de liqueur type telle que définie au sous-chapitre 3.2 . En effet, les propriétés extensives des solutions dépendent de la somme des propriétés individuelles des composants plus un terme d'excès.

$$Y = \sum_i (Y_i \cdot n_i) + Y^E \quad Y = H, G, \dots \quad (3.7)$$

De plus, la concentration de chaque composé vient influencer les termes d'excès. Donc, il devient essentiel de connaître la composition, si on veut calculer les propriétés des liqueurs. La composition des liqueurs, utilisées dans les études d'où proviennent les données, n'étant pas disponible, il a donc fallu supposer que leur composition était celle d'une liqueur typique.

3.3.1 Modélisation de l'élévation du point de bulle

L'élévation du point de bulle (BPR) est utilisée pour décrire le point de bulle des liqueurs noires (eq. 3.8).

$$\text{BPR} = T_b - T_{b_{H_2O}} \quad (3.8)$$

L'équilibre liquide-vapeur est obtenu lorsque la fugacité, de chaque constituant du liquide, est égale à sa fugacité dans la phase vapeur. Si la pression est fixée à 1 atm, alors la

résolution de l'équation 3.2 permet d'obtenir le point de bulle (T_b). Il faut préciser que dans l'équation 3.2 il n'y a pas de terme de température, par contre, au point de saturation, la fugacité du liquide est fonction de la tension de vapeur qui est fonction de la température. Cette dernière est une variable calculée à partir de la pression de saturation par une relation telle que celle d'Antoine. Un autre terme qui doit être calculé afin de permettre le calcul de T_b est le coefficient de fugacité de la vapeur (Φ^v). Ce terme peut être calculé à partir de l'équation suivante :

$$\phi_i^v = \frac{1}{RT} \int_V^{\infty} \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_{j \neq i}} - \frac{RT}{V} \right] dV - \ln Z \quad (3.9)$$

Il est possible d'intégrer l'équation 3.9, cependant il faut connaître V^L et la dérivée $(\partial P / \partial n_i)$.

Le terme V^L est calculé à l'aide d'une corrélation (voir 3.3.2). Ensuite, la dérivée est calculée à partir d'une équation d'état qui donne la variation de la pression en fonction de n_i . Dans le cas de la liqueur noire, la phase vapeur est principalement (≈ 99 % mass) composée d'eau. Alors les tables de vapeur, avec les corrélations appropriées, sont utilisées pour déterminer le coefficient de fugacité des composés de la phase vapeur. Finalement, si la phase vapeur contient " n " composés, il y a alors " n " équations telles que l'équation 3.2. Ainsi, il y a (n-1) équations qui donnent la composition de la vapeur (y) et la dernière permet de calculer T_b à partir de y_j qui est donné par $(1 - \sum y_{i \neq j})$.

3.3.2 Modélisation de la masse volumique

Il faut évaluer le volume molaire du liquide afin de pouvoir déterminer le point de bulle de la liqueur noire. Sachant que le volume molaire est relié à la masse volumique par la relation 3.10, le calcul du volume molaire permet d'obtenir la masse volumique.

$$\rho = \frac{M}{V^L} \quad (3.10)$$

Le calcul du volume molaire d'une solution liquide quelconque est calculé par la loi d'Amagat:

$$V_m^L = \sum_i x_i V_i \quad (3.11)$$

Chaque volume molaire partiel est déterminé par une corrélation appropriée. Pour les solutés et les solvants moléculaires on utilise le modèle de Cambell-Thodos.

Cette corrélation devient le modèle de Rackett si on remplace les constantes $C1$, $C2$, $C3$, par Z^{RA} , $R P_c/T_c$ et 0, respectivement. Le modèle de Cambell-Thodos est :

$$V_i^L = C1 \left[C2 + C3 \left(1 - \frac{T}{T_c} \right) \right] \left[1 + \left(1 - \frac{T}{T_c} \right)^{2.7} \right] \quad (3.12)$$

Finalement, le volume molaire des électrolytes est calculé à partir du modèle de Clarke:

$$V_i^L = V_i^\infty + A_{ca} \left(\frac{\sqrt{x_{ca}}}{1 + \sqrt{x_{ca}}} \right) \quad (3.13)$$

Ce modèle possède deux paramètres, soit A et V^∞ . Ces derniers sont déterminés statistiquement à partir de données sur la masse volumique de solutions binaires (eau-électrolyte) en fonction de la concentration.

3.3.3 Modélisation de la chaleur spécifique

La dernière propriété nécessaire à la modélisation des propriétés thermodynamiques de la liqueur noire est la chaleur spécifique. Celle-ci est importante car les bilans d'énergie en dépendent. Sachant que la chaleur spécifique est définie comme :

$$C_p \equiv \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (3.14)$$

Et que l'enthalpie d'une solution est donnée par:

$$H = x_{H_2O} H_{H_2O} + \sum_i \left(x_i H_i^\infty \right) + H^E \quad (3.15)$$

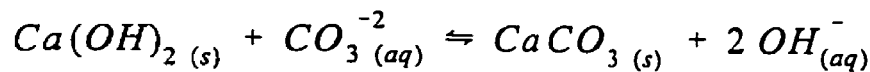
Quant à l'enthalpie d'excès, elle est obtenue à partir des définitions de l'énergie libre de Gibbs et du coefficient d'activité.

$$H^E = -RT^2 \sum_i x_i \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \quad (3.16)$$

Comme le coefficient d'activité a été calculé par le modèle de Chen, alors tous les éléments nécessaires au calcul du Cp sont disponibles.

3.3.4 Modélisation de l'équilibre de la réaction de caustification

La seule propriété de la liqueur verte, étudiée dans ce travail, est l'équilibre de la réaction de caustification. Cet équilibre détermine la conversion du carbonate de sodium en hydroxyde de sodium selon la réaction :



La constante d'équilibre de cette réaction est donnée par la relation :

$$\exp \left(\frac{-\Delta G^\circ}{RT} \right) = K_{eq} = \frac{\gamma_{OH^-}^2 x_{OH^-}^2}{\gamma_{CO_3^{2-}} x_{CO_3^{2-}}} \quad (3.17)$$

Le calcul des coefficients d'activité des ions hydroxydes et carbonates permet de déterminer leur concentration à l'équilibre. Il faut cependant noter que la réaction est multiphasique et que le temps de réaction est de l'ordre de 90 min. Donc, le calcul de l'équilibre permet simplement d'évaluer les concentrations maximales possibles pour cette réaction.

3.4 Paramètres d'interaction

Le calcul des coefficients d'activité des constituants du mélange nécessite la régression des paramètres d'interaction. Ces régressions se font directement avec le module DRS (Data Regression Systems) d'ASPEN PLUS. Les données nécessaires pour le calcul des paramètres d'interaction binaire peuvent être soit l'enthalpie de solution, la tension de vapeur, le coefficient osmotique ou la solubilité. L'utilisation des données de type : enthalpie de solution, tension de vapeur ou coefficient osmotique est privilégié puisque ces propriétés ont la plus forte dépendance sur le coefficient d'activité. Dans ce cas, l'estimation des paramètres sera plus précise à cause de cette dépendance. Cependant, peu de ces données sont disponibles dans la littérature. Alors, l'utilisation de données de solubilité est inévitable. Les paramètres d'interaction (τ_{ij} , τ_i) du modèle du coefficient d'activité sont évalués statistiquement par un algorithme de convergence qui les modifie jusqu'à ce que l'équation 3.4 soit vérifiée.

Des données concernant les sels précipités sont aussi nécessaires afin de calculer la limite de solubilité et les propriétés des solides présents dans la solution. Ces données, nécessaires pour les sels, sont : l'enthalpie de formation, le volume molaire et la chaleur spécifique.

Ainsi, les données expérimentales disponibles dans la littérature sont utilisées pour déterminer les paramètres d'interaction : eau-électrolyte, électrolyte-électrolyte, soluté moléculaire-électrolyte et soluté moléculaire-soluté moléculaire. Les interactions ont été négligées dans le cas des systèmes dont les données ne sont pas disponibles. Ceci est surtout vrai pour les interactions avec les solutés moléculaires. En effet, les travaux de Grace(1976) suggèrent que la tension de vapeur, d'une solution composée exclusivement des sels de sodium que l'on retrouve dans la liqueur noire, est similaire à celle d'une liqueur noire réelle. Ceci implique que les interactions avec les solutés organiques sont minimales.

Il a déjà été mentionné, dans la section 3.2.2, que le coefficient d'activité dépend des paramètres α , τ_{ij} et τ_{ji} . Le premier est un terme qui tient compte du désordre dans la solution, ainsi que son nom anglais l'indique (*non-randomness factor*). En d'autres termes, ce paramètre représente l'associativité entre les molécules, plus les molécules s'associent entre elles et plus α est grand. Dans le cas présent, ce terme est fixé à 0.2. Cette valeur est suggérée par Chen (1986) et il semble qu'elle soit unique pour toutes les solutions électrolytiques. Les deux autres termes, τ_{ij} et τ_{ji} , sont des termes qui correspondent aux interactions entre toutes les espèces présentes en solutions. Cependant, pour les électrolytes, le τ n'est représentatif que s'ils ont un ion commun entre eux. Par exemple, il existe un terme τ_{ij} entre NaOH et NaCl car ils ont l'ion Na^+ en commun. Par contre, il n'y a pas de terme d'interaction entre NaOH et KCl. Cette caractéristique découle du développement du modèle. En ce qui concerne la liqueur noire, on y retrouve 17 composés, ce qui représente 136 paires de paramètres d'interaction. Puisque la majorité de ces paramètres ne sont pas disponibles, il faut les calculer ou les négliger. Pour toutes les interactions entre électrolytes et composés organiques, les τ_{ij} et τ_{ji} ont été négligés, ceci ayant été justifié précédemment. Enfin, le tableau 3.1 présente tous les paramètres d'interaction qui ont été estimés à partir de données expérimentales, pour le cas présent ces valeurs étant des données de solubilité. Les références des données expérimentales sont données en annexe (1). Si on comptabilise tous les paramètres disponibles dans la littérature et tous ceux qui ont été calculés, on remarque que la majorité des τ sont manquants. Cependant, cette lacune affecte peu le calcul des γ , car les interactions entre les composés présents en petite concentration n'ont qu'une influence mineure sur les propriétés. On remarque aussi que dans certains cas la variation de τ en

fonction de la température est donnée. Cette variation est donnée par l'équation 3.18. Lorsque cette variation n'était pas disponible, la valeur fournie correspond à $T=298.15$ K.

$$\tau_{ij} = C_{ij} + \frac{D_{ij}}{T} + E_{ij} \left[\frac{(T^{ref} - T)}{T} + \ln \left(\frac{T}{T^{ref}} \right) \right] \quad (3.18)$$

$$T^{ref} = 298.15 \text{ K}$$

Bref, une fois que les paramètres d'interaction sont déterminés, il est alors possible de calculer le coefficient d'activité. Celui-ci servira à calculer la majorité des autres propriétés, telles que la tension de vapeur et l'enthalpie. Les équations utilisées pour ces calculs sont toutes regroupées dans un module de ASPEN PLUS et ce module s'appelle ELECNRTL. En conclusion, le modèle de Chen a été sélectionné pour modéliser les propriétés des liqueurs kraft. Il a été choisi à cause de son application plus générale et du nombre limité de paramètres à spécifier. Aussi, les propriétés des liqueurs sont modélisées à partir du coefficient d'activité et de leur définition thermodynamique. Cette approche, ayant une base théorique, permet de considérer un plus grand nombre de variations (concentration, température, etc.) tout en limitant le nombre de paramètres. Enfin, les paramètres d'interaction nécessaires au modèle de Chen sont estimés à partir de données de solubilité. Cependant, pour plusieurs paires de composés, les interactions sont négligées faute de données expérimentales. Le chapitre suivant présente les résultats de la modélisation des propriétés des liqueurs kraft.

Tableau 3.1 : Paramètres d'interaction (τ_{ij} , τ_{ji}).

Système i-j	τ_{ij}			τ_{ji}		
	C	D	E	C	D	E
NaCO_3 - NaCl	0,1925	0	0	1,2437	0	0
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ - NaCl	-2,9505	0	0	-1,5175	0	0
Na_2CO_3 - NaOH	3,2342	-1090,8	0	4,6515	0	0
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ - Na_2CO_3	-1,3501	0	0	-3,0872	0	0
Na_2S - Na_2CO_3	5,9028	0	0	-1,4354	0	0
Na_2S - Na_2SO_4	-0,7387	0	0	1,8668	0	0
Na_2SO_4 - Na_2CO_3	9,8182	-3757,1	-37,2471	-4,8227	1134,1	20,857
Na_2SO_4 - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	-14,6110	4074,8	50,7611	33,7006	-1238,1	-124,4269
H_2O - Lignine	6,2300	0	0	-4,9900	0	0

CHAPITRE 4

MODÉLISATION DES PROPRIÉTÉS DES LIQUEURS KRAFT

Ce chapitre présente les résultats des calculs effectués à l'aide du modèle développé dans le présent travail. On retrouve également une analyse et une discussion des résultats. Encore une fois, les propriétés traitées sont l'élévation du point de bulle, la masse volumique, la chaleur spécifique et l'équilibre de caustification. Les résultats obtenus sont comparés à des données expérimentales afin de les valider. Chaque propriété est traitée individuellement parce que la méthodologie de calcul et la source des données expérimentales sont différentes. Ainsi, le chapitre est subdivisé en quatre sous-chapitres différents, chacun traitant une propriété différente.

4.1 Modélisation de la masse volumique

Pour calculer le BPR il faut connaître le volume molaire. Cette propriété est une propriété thermodynamique, il est cependant préférable d'utiliser la masse volumique, qui découle du volume molaire. Cette dernière est plus connue et plus utilisée en industrie. Encore une fois, la masse volumique de la lignine Kraft n'est pas disponible dans la littérature. Il est par contre possible de l'estimer en utilisant une méthode similaire à celle qui a été employée pour les paramètres d'interaction eau-lignine. L'estimation des paramètres du modèle de Clarke pour le volume molaire (eq.3.13) est effectuée en soustrayant de la masse volumique de la liqueur noire la somme des masses volumiques de tous les composants sauf celle de la lignine. Pour ce faire, il s'agit d'isoler, de l'équation 3.11, la variable V_i ou " i " représente la lignine. Ce calcul permet d'obtenir les paramètres, du modèle de Clarke, pour la lignine. La figure 4.1 et le tableau 4.2 présentent les résultats du modèle de la masse volumique comparés aux résultats du modèle de Regestad (Kocurek, 1989). Les résultats obtenus ne dévient que de moins que 1%. De plus, la variation de la masse volumique due à un changement de température n'affecte pas la validité du modèle pour les variations de

température étudiées (25 à 75 °C). Par contre, la validité du modèle face à un changement du ratio d'organique sur inorganique n'a pu être vérifiée à cause d'un manque de données sur la composition des liqueurs. Également, la concentration des solides dissous a été maintenue inférieure à 60% massique de solides à cause des observations de Zaman (1994), qui indiquent la présence de transitions thermodynamiques. La masse volumique de la lignine kraft estimée lors de ce travail n'a pu être vérifiée puisqu'elle n'a pas encore été mesurée. Finalement, plus d'observations sur le comportement de la masse volumique à haute concentration doivent être recueillies avant que des techniques d'estimations puissent être développées. Bref, le modèle développé ici présente des avantages cependant, il ne peut être totalement validé. Il demeure néanmoins satisfaisant pour des fins de design et de simulation du procédé kraft.

Tableau 4.1 : Paramètres du modèle de Clarke pour la lignine

Paramètre	Valeur
A_{ca}	0.03533
V_{ca}	0.1294

Tableau 4.2 : Résultats de la modélisation de la masse volumique de la liqueur noire

Temp.	25°C			75°C		
TDS	ρ_{corr}	$\rho_{modèle}$	Erreur	ρ_{corr}	$\rho_{modèle}$	Erreur
% mass.	g/cm ³	g/cm ³	%	g/cm ³	g/cm ³	%
10	1,05	1,05	0,0	1,03	1,03	0,1
20	1,11	1,11	0,2	1,09	1,09	0,3
30	1,17	1,17	0,2	1,15	1,14	0,4
40	1,23	1,23	0,1	1,21	1,20	0,5
50	1,29	1,29	0,0	1,27	1,26	0,4
60	1,35	1,36	0,1	1,33	1,32	0,5
70	1,41	1,41	0,1	1,39	1,38	0,9

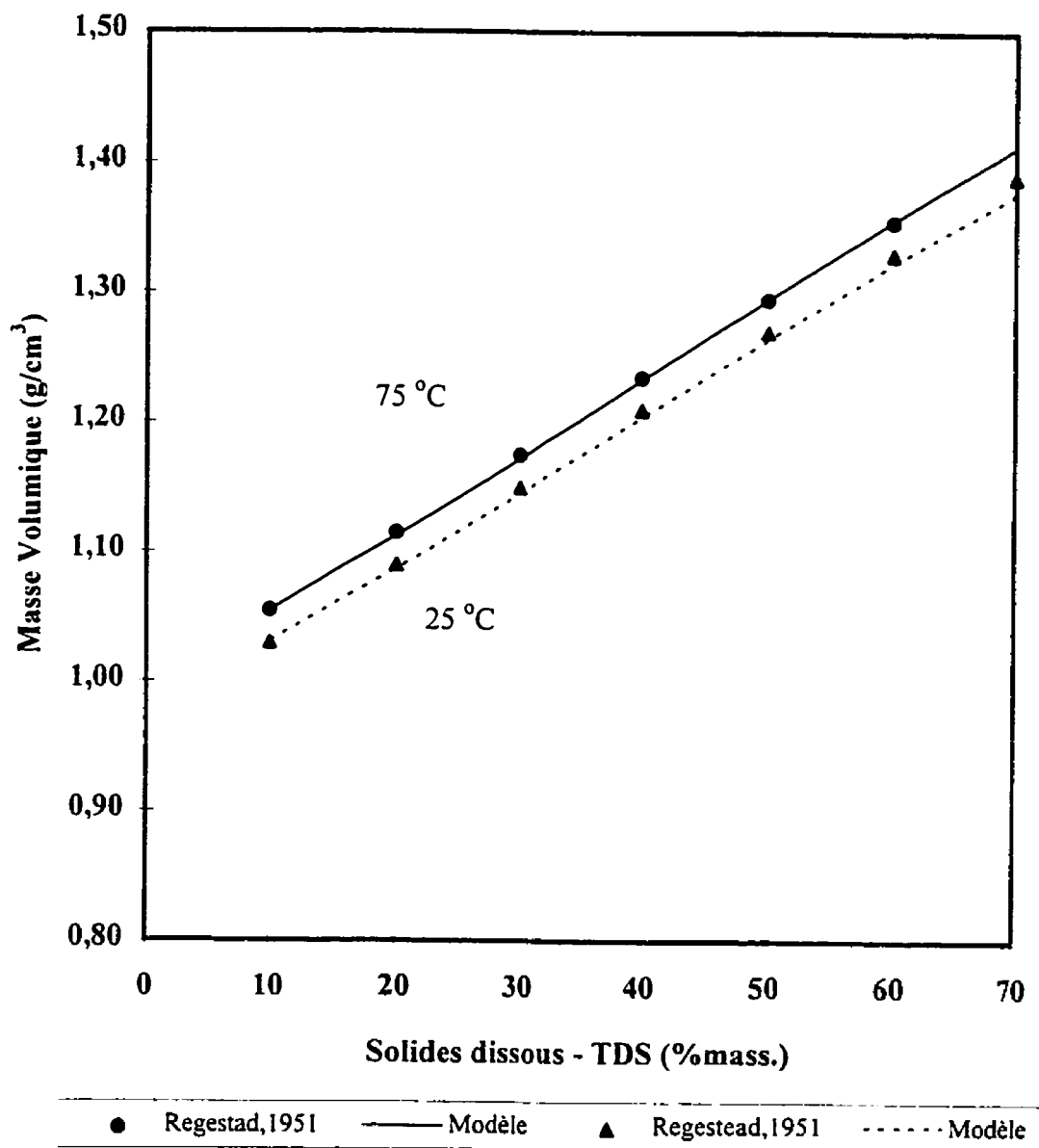


Figure 4.1 : Résultats de la modélisation de la masse volumique de la liqueur noire

4.2 Modélisation de l'élévation du point de bulle

Il a déjà été mentionné que le point d'ébullition est calculé à partir de l'équation 3.2. En posant la pression à une atmosphère et en connaissant x_i , on peut calculer y_i et T_b . Il suffit ensuite de soustraire $T_{bH_2O}(1 \text{ atm})=100^\circ\text{C}$ pour obtenir le BPR selon l'équation 3.8. Il a déjà été mentionné que le coefficient d'activité est fonction des paramètres d'interaction (τ_{ij} , τ_{ji}). Ces paramètres peuvent être estimés par régression de données faisant intervenir le coefficient d'activité, par exemple la pression osmotique, l'équilibre chimique ou l'élévation du point de bulle. Dans le présent travail, plusieurs interactions ont été négligées faute de données expérimentales. Toutefois, les interactions entre l'eau et la lignine ne peuvent être négligées car se sont les constituants les plus importants de la liqueur noire. Des données sur des solutions composées exclusivement d'eau de lignine ne sont pas disponibles. Compte tenu de ces limitations, l'estimation des interactions lignine-eau doit être effectuée par une autre méthode. Ici, le calcul de ces interactions se fait directement à partir des données sur la liqueur noire. C'est-à-dire, l'élévation du point de bulle de la liqueur noire dépend des paramètres τ_{ij} et \bar{f}_i . Comme les paramètres non-disponibles sont considérés comme négligeables, il demeure que seuls les paramètres τ_{ij} et \bar{f}_i de la lignine-eau demeurent inconnus. Donc, il suffit d'ajuster ces paramètres afin d'obtenir le BPR voulu. Il faut noter que la valeur de ces paramètres ne représente pas le complexe eau-lignine puisqu'elle englobe tous les paramètres négligés.

La figure 4.2 et le tableau 4.3 présentent les résultats du calcul de l'élévation du point de bulle en fonction de la concentration de solides dissous, à 1 atm. On retrouve également sur cette figure les données de Szymonsky (1985). Le modèle représente les données expérimentales avec une erreur inférieure à 2°C de 0 à 80% massique de solides dissous. L'erreur à 90% massique de solides dissous est de 9°C . L'erreur plus élevée à haute concentration s'explique par le manque de données sur les interactions entre les molécules organiques. En effet, ces interactions sont négligeables à faible concentration, mais à

concentration élevée elles deviennent de plus en plus importantes. Comme elles ont été négligées, dans le présent travail, à cause d'un manque de données, il est normal que le modèle soit moins précis à haute concentration. Selon Robinson (1986), les données de Szymonsky seraient supérieures à ses données, déterminées à partir de la même solution. Ces dernières comporteraient probablement une légère erreur expérimentale globale. Cependant, toujours selon Robinson(1986), la forme de la courbe est similaire aux autres études portant sur ce sujet. Enfin, il nous apparaît que le modèle développé dans ce travail présente un avantage majeur vis-à-vis des autres modèles du BPR. Il est valide sur une plage de concentration allant de 0 à 80% de solides avec une erreur absolue inférieure à 2°C. L'étude plus approfondie des interactions entre les composés de la liqueur noire permettrait d'obtenir une plus grande précision du modèle. Par ailleurs, le présent modèle considère le ratio de composés organiques sur les inorganiques car il est basé sur une composition donnée contrairement à une concentration globale. Ce ratio a un impact important sur le BPR, puisque les ions inorganiques ont des interactions plus importantes que les ions organiques. Les autres modèles quant à eux ne considèrent que la proportion totale des solides dissous. Ce type d'approche engendre des erreurs importantes si on utilise le même modèle pour une liqueur qui a un ratio organiques/inorganiques plus élevé.

Tableau 4.3 : Résultats de la modélisation du BPR

TDS	Tb-exp. (°C)	Tb-Modèle (°C)	Erreur %	BPR-exp. (°C)	BPR-Modèle (°C)	Erreur (°C)
0,1	101	100,5	0,4	1	0,5	0,45
0,2	103	101,8	1,2	3	1,8	1,23
0,3	105	103,6	1,4	5	3,6	1,42
0,4	108	106,1	1,8	8	6,1	1,89
0,5	110	109,5	0,4	10	9,5	0,48
0,6	114	114,0	0,0	14	14,0	-0,04
0,7	120	120,1	0,1	20	20,1	-0,11
0,8	130	128,5	1,1	30	28,5	1,45
0,9	150	141,0	6,0	50	41,0	9,00

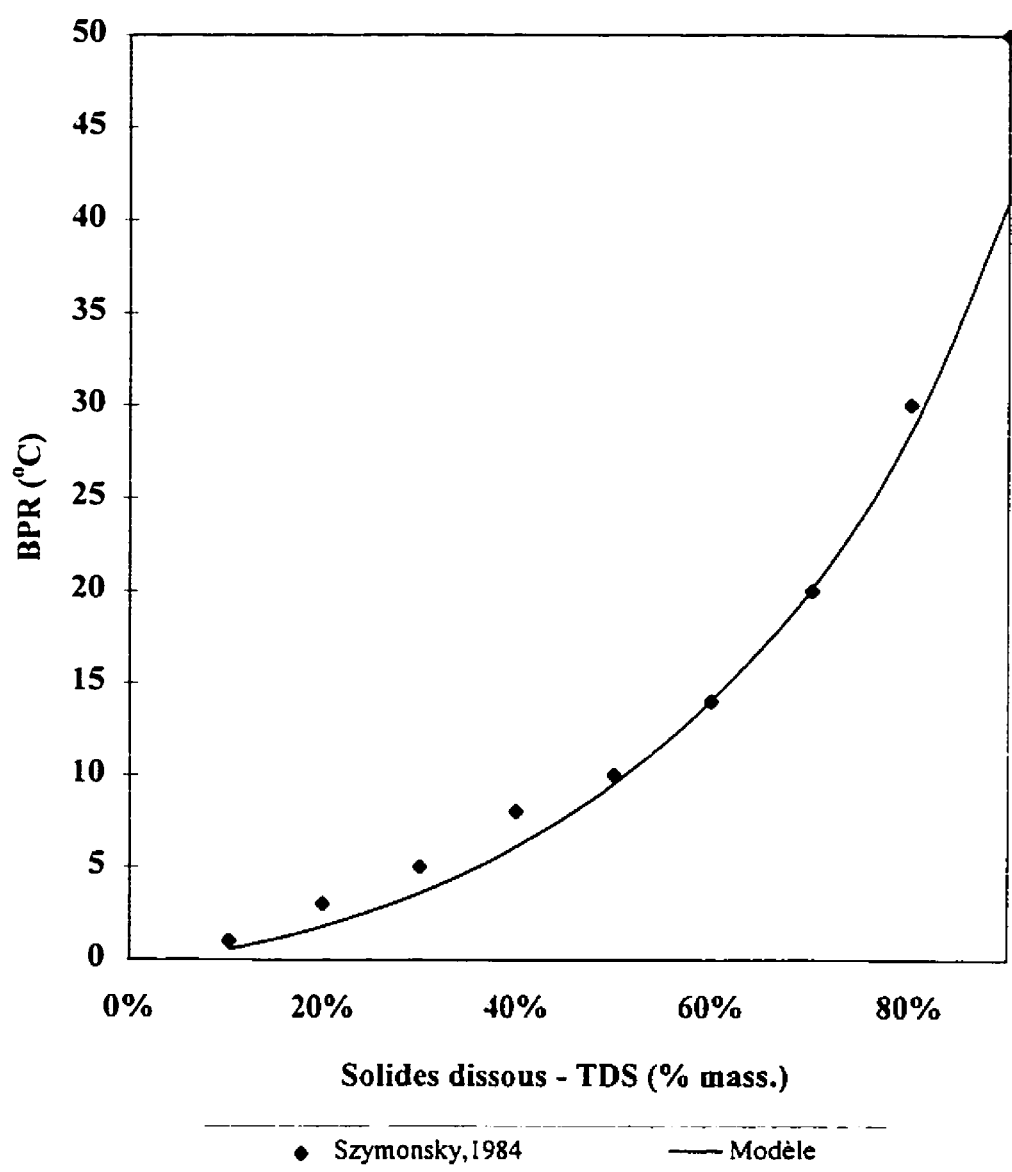


Figure 4.2 : Résultats de la modélisation du BPR

4.3 Modélisation de la chaleur spécifique

La modélisation de la chaleur spécifique étant effectuée à l'aide des équations 3.14, 3.15 et 3.16, il faut connaître la chaleur spécifique de tous les composés de la liqueur noire. Dans le cas présent, la majorité des composés présents en solution sont sous forme ionique. Ceci implique que la chaleur spécifique de chaque composé doit être donnée à dilution infinie. La chaleur spécifique à dilution infinie de la lignine et du glucose ne sont pas disponibles dans la littérature. Dans ce cas, une méthode d'estimation doit être utilisée pour permettre le calcul de la chaleur spécifique de la liqueur noire. Une de ces méthodes est la méthode Criss-Cobble (ASPEN, 1994). Cette approche est directement disponible dans le logiciel ASPEN PLUS et elle a été utilisée pour l'approximation de la chaleur spécifique du glucose. Quant à la lignine, une approche différente a été employée. La chaleur spécifique de la lignine a été estimée par différence entre la chaleur spécifique de la liqueur noire et la somme de la chaleur spécifique de tous les composés de la liqueur noire à l'exception de la lignine et de la chaleur spécifique d'excès.

$$Cp_{LIGNINE} = Cp_{Liq.noire} - \sum_i Cp_i - Cp^{ex} \quad i \neq LIGNINE \quad (4.1)$$

Les coefficients estimés du polynôme de la chaleur spécifique de la lignine sont présentés au tableau 4.4. Ces approximations ne peuvent être validées puisque le Cp à dilution infinie n'a pas encore été mesuré pour ces deux composés. Il demeure néanmoins nécessaire de les approximer afin de pouvoir utiliser le modèle proposé. Les résultats de la modélisation de la chaleur spécifique de la liqueur noire sont présentés au tableau 4.5 et à la figure 4.3. Les données utilisées pour la validation du modèle de la chaleur spécifique sont celles de Harvin (1953). Le modèle représente les données avec une erreur inférieure à 3.5%. Le modèle décrit de façon satisfaisante les données à basse température (38°C), l'erreur étant inférieure à 1%. En revanche, l'erreur (3.5%) est plus importante à température plus élevée (95°C). Ce

phénomène peut être causé par une combinaison de deux facteurs. Le premier facteur est une erreur sur l'estimation de la chaleur spécifique de la lignine kraft ou du glucose à l'aide des méthodes proposées précédemment. Le deuxième facteur, et probablement le plus important, est une erreur sur la variation du coefficient d'activité en fonction de la température. Dans ces conditions une mauvaise approximation des variations de γ en fonction de T entraîne une erreur sur l'enthalpie d'excès, d'où une erreur sur le C_p . La raison qui explique une mauvaise modélisation de la variation de γ en fonction de la température est un manque de données nécessaires aux calculs de τ_{ij} et τ_i . La plupart des τ_{ij} et τ_i ont été déterminés à partir de données de solubilité. Ces données n'étant disponibles que pour une plage de température limitée il était parfois impossible de caractériser le comportement de γ en fonction de T . Il importe de souligner qu'une étude de Masse (1987) indique une déviation importante de la chaleur spécifique de la liqueur noire par rapport à l'idéalité. Le modèle développé ici peut considérer les non-idéalités. Cependant, il est important de bien déterminer les interactions importantes et ce à plusieurs températures afin de permettre une modélisation précise de la chaleur spécifique. Dans l'ensemble, les données de Harvin (1953) ne permettent pas la validation du modèle à haute concentration (>60%mass. de TDS). Néanmoins, le modèle de la chaleur spécifique demeure adéquat pour des fins de simulation puisque les concentrations observées en usine, pour l'évaporateur, dépassent rarement 60% de solides dissous.

Tableau 4.4 : Coefficients du modèle de la chaleur spécifique de la lignine

Paramètre	Lignine
CPAQ0	0.0
CPAQ1	2679.99
CPAQ2	-2.705718

$$(C_p = CPAQ0 + CPAQ1 \cdot T + CPAQ2 \cdot T^2)$$

Tableau 4.5 : Résultats de la modélisation du Cp de la liqueur noire

Temp.		38 °C			93 °C	
TDS	Cp_exp.	Cp_modèle	ERREUR	Cp_exp.	Cp_modèle	ERREUR
(% mass.)	kJ/kg	kJ/kg	%	kJ/kg	kJ/kg	%
5.0	4,059	4,040	0,5	4,134	4,076	1,39
9,2	3,967	3,938	0,7	4,034	3,977	1,42
18,4	3,716	3,730	0,4	3,850	3,772	2,03
21,6	3,620	3,642	0,6	3,737	3,685	1,39
32,2	3,432	3,425	0,2	3,524	3,473	1,43
42,4	3,194	3,197	0,1	3,311	3,260	1,52
52,6	2,926	2,940	0,5	2,929	3,0329	3,55

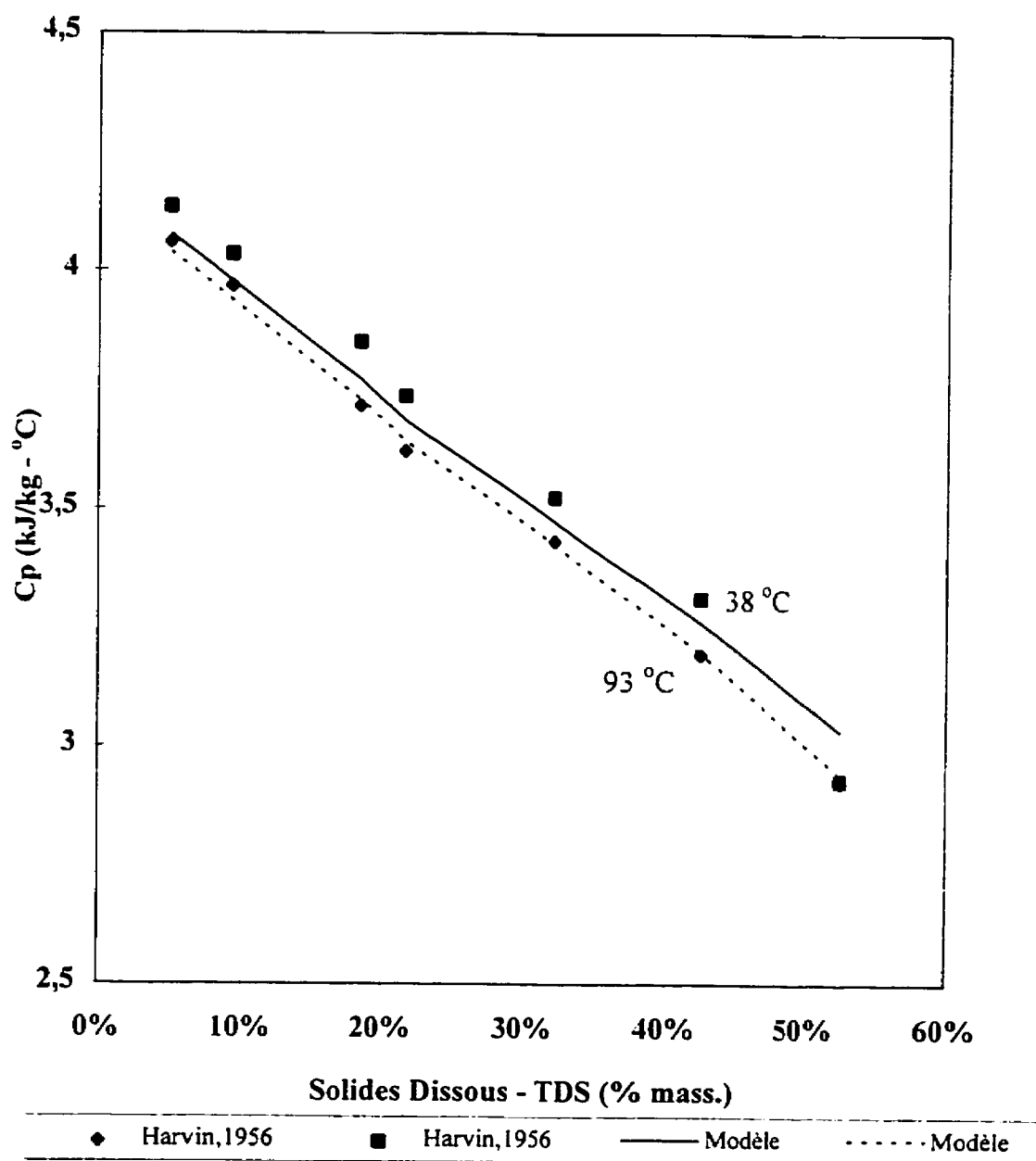


Figure 4.3 : Résultats de la modélisation du C_p de la liqueur noire

4.4 Modélisation de l'équilibre de caustification

La dernière propriété thermodynamique considérée dans ce travail est la constante de l'équilibre de caustification. Cette constante est définie par l'équation 3.17. Elle permet de déterminer la quantité maximum de carbonate de sodium qui peut être convertie en hydroxyde de sodium. Le calcul de la constante K_{eq} est direct puisqu'elle est proportionnelle au coefficient d'activité des ions carbonate et hydroxyde. La modélisation de la constante de l'équilibre de caustification ne dépend d'aucun paramètre modifiable, car les paramètres d'interaction qui influencent cette propriété sont tous disponibles dans la littérature ou calculés à partir de données de solubilité. Il faut cependant noter que la présence d'autres ions que ceux qui participent directement à l'équilibre peuvent influencer ce dernier. En particulier, l'ion hydrosulfite (HS^-) est en équilibre avec l'ion hydroxyde (OH^-) et sa présence affecte l'équilibre de caustification. La modélisation de la constante de l'équilibre de caustification a été subdivisée en trois parties. Cette approche permet de valider les paramètres de la constante d'équilibre de façon individuelle. Dans un premier temps, la constante d'équilibre est calculée pour une solution contenant seulement du Na_2CO_3 et du $NaOH$. Dans un deuxième temps, elle est considérée pour une solution avec du Na_2S , du Na_2CO_3 et du $NaOH$. Finalement, la solution considérée contient du $NaCl$, du Na_2CO_3 et du $NaOH$. Tout d'abord, la solution considérée ne contient que les éléments qui participent directement à la réaction de caustification afin de déterminer la validité des paramètres du modèle. Ensuite le sulfite de sodium est ajouté pour caractériser l'influence du cation S^{2-} qui est en équilibre avec l'ion OH^- . Finalement, l'impact d'un ion inerte, comme le Cl^- , est envisagé sur l'équilibre.

4.4.1 Équilibre du système Na_2CO_3 - $NaOH$

Le calcul de l'équilibre de caustification à l'aide du modèle de Chen est présenté au tableau 4.6 et à la figure 4.4. Les résultats sont comparés aux données de Theliander (1992). Pour

tous les cas, la constante de caustification est une fonction de la force ionique molaire. Cette force est donnée par :

$$I_m = \sum_i \left(m_i \cdot z_i^2 \right) \quad (4.2)$$

La plage de force ionique considérée est entre 2 et 6 mol/kg de solvant. Cette plage correspond aux valeurs que l'on retrouve pour des liqueurs vertes industrielles. Le modèle de la constante de caustification modélise bien les données de Theliander (1992). L'erreur maximale pour une force ionique de 5.2 mol/kg de solvant est de 3.3% sur $\ln(K_m)$. Ici, la constante est définie à l'aide de la molarité, c'est-à-dire :

$$\ln(K_m) = \frac{\prod_i m_i}{\prod_j m_j^{v_j}} \quad i = \text{produits}, j = \text{réactifs} \quad (4.3)$$

Tableau 4.6 : Équilibre de caustification pour le système $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaOH}$

Force ionique (mol/kg eau)	$\ln(K_m)$ modèle
1,049	4,918
2,168	4,625
2,208	4,615
3,532	4,221
5,111	3,620
5,191	3,584

Force ionique (mol/kg eau)	$\ln(K_m)$ exp.
1,049	4,862
2,169	4,589
2,205	4,632
3,540	4,150
5,062	3,798
5,157	3,702

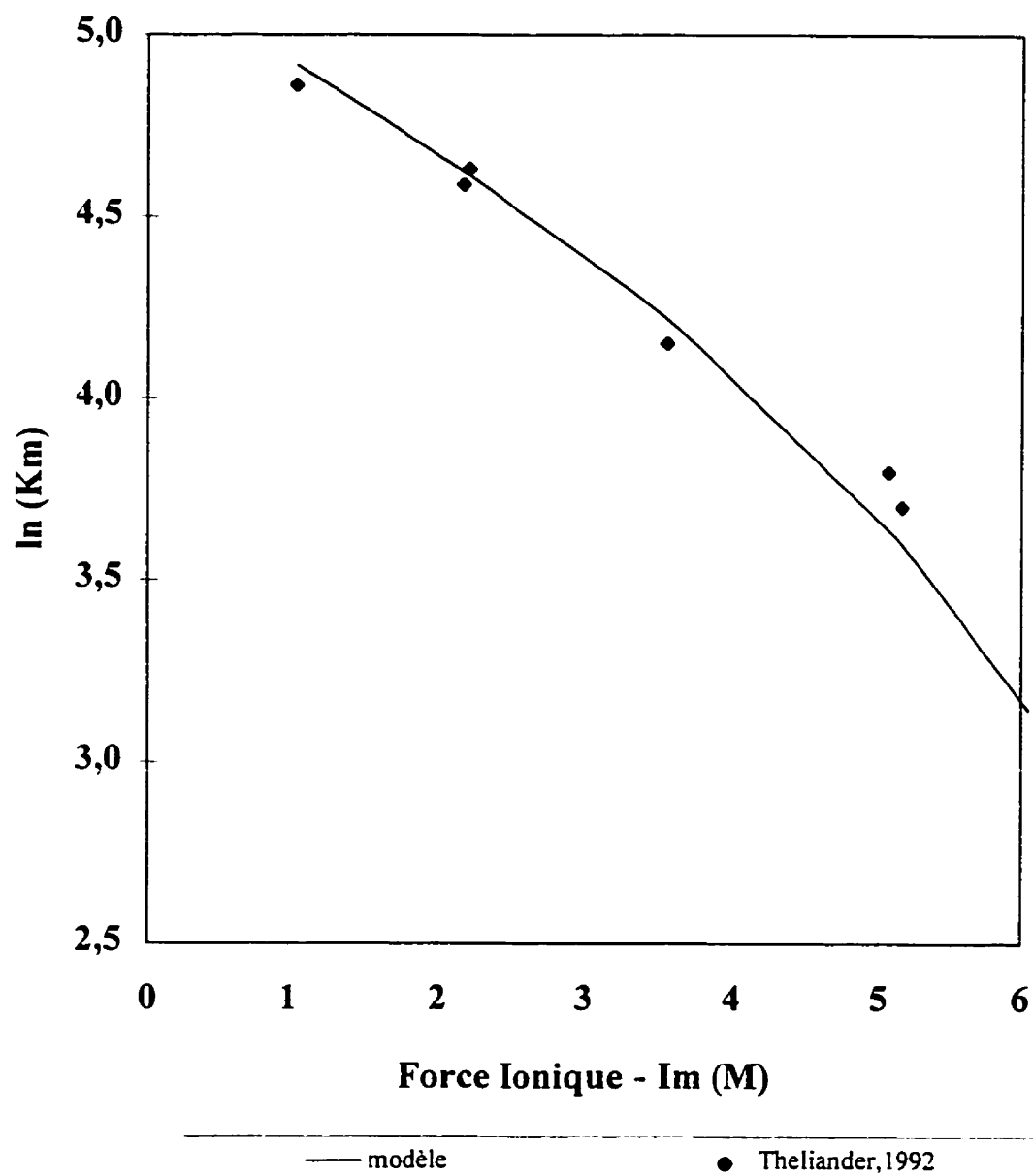


Figure 4.4 : Équilibre de caustification pour le système $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaOH}$

4.4.2 Équilibre du système Na_2CO_3 - NaOH - Na_2S

La présence d'ions hydrosulfite a un impact sur l'équilibre de caustification. On observe une diminution de 2 à 3% de la constante d'équilibre à cause de l'équilibre entre les ions hydroxydes et hydrosulfides. L'effet des ions hydrosulfides est présenté au tableau 4.7 et à la figure 4.5. Deux séries de points expérimentaux sont aussi présentées sur la même figure, celle de Ransdell (1991) et celle de Theliander (1992). Les deux courbes sont différentes car la concentration de Na_2S est différente. On observe tout de même une bonne approximation des données expérimentales par le modèle pour des concentrations faibles. À plus forte concentration le modèle s'écarte des données. Cet écart est probablement dû soit à un mauvais ajustement des paramètres d'interaction ou à une mauvaise approche théorique du modèle de Chen. Le modèle n'a pas été utilisé jusqu'à une force ionique de 6 mol/kg de solvant car la concentration de sulfure de sodium est beaucoup plus élevée que la concentration moyenne industrielle. Par exemple, à une force ionique d'environ 5 mol/kg de solvant correspond une concentration de Na_2S est de 0.70 à 0.77 mol/kg de solvant, tandis que la concentration typique de Na_2S dans une liqueur verte est de 0.5 mol/kg de solvant. Par ailleurs, les données utilisées pour déterminer les paramètres d'interaction pour les paires de composés Na_2S - NaOH et Na_2S - Na_2CO_3 n'ont pas des concentrations de Na_2S aussi élevées. Ceci expliquerait la déviation du modèle par rapport aux données de Ransdell (1991).

4.4.3 Équilibre du système Na_2CO_3 - NaOH - NaCl

En plus des ions qui participent à l'équilibre de caustification, il existe des ions "spectateurs". Ces ions peuvent avoir des interactions, à cause de leur charge, avec les ions hydroxyde et carbonate. Ils pourraient ainsi influencer la constante d'équilibre. Les données de Theliander (1992) et les travaux de Lindberg (1983) indiquent que la présence de chlorure

de sodium n'a aucune incidence sur K_{eq} . L'impact du NaCl sur l'équilibre de caustification est présenté au tableau 4.8 et à la figure 4.6. Le modèle approxime bien cet effet à faible concentration. Cependant, à plus haute concentration, le modèle surestime la constante d'équilibre. Comme pour le cas du Na_2S , c'est l'estimation des interactions NaOH-NaCl qui cause cette inexactitude. Les valeurs des paramètres d'interaction trouvées dans la littérature semblent être trop élevées. Elles restent néanmoins satisfaisantes pour les concentrations typiques de NaCl dans la liqueur verte. La présence des autres ions dans la liqueur verte n'est pas considérée car leur concentration est faible et leur impact serait minimal (Linberg, 1983).

Tableau 4.7 : Équilibre de caustification pour le système $\text{NaOH-Na}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{S}$

Force ionique (M)	$\ln(K_m)$ modèle
2,473	4,468
2,914	4,338
6,497	2,884

Force ionique (M)	$\ln(K_m)$ Theliander,1992
2,772	4,072
3,243	3,961
6,716	3,154

Force ionique (M)	$\ln(K_m)$ modèle
1,768	4,661
2,782	4,355
3,717	4,036
5,858	3,122

Force ionique (M)	$\ln(K_m)$ Ransdell,1991
1,764	4,881
2,260	4,593
2,782	4,362
3,291	4,237
3,704	4,154
4,321	3,967
5,030	3,814
5,616	3,809

Tableau 4.8 : Équilibre de caustification pour le système $\text{NaOH-Na}_2\text{CO}_3\text{-NaCl}$

Force ionique (M)	$\ln(K_m)$ modèle
1,624	4,450
3,313	4,323
4,573	2,859
6,903	2,055

Force ionique (M)	$\ln(K_m)$ exp.
1,633	4,671
3,339	4,285
4,479	4,020
6,496	3,447

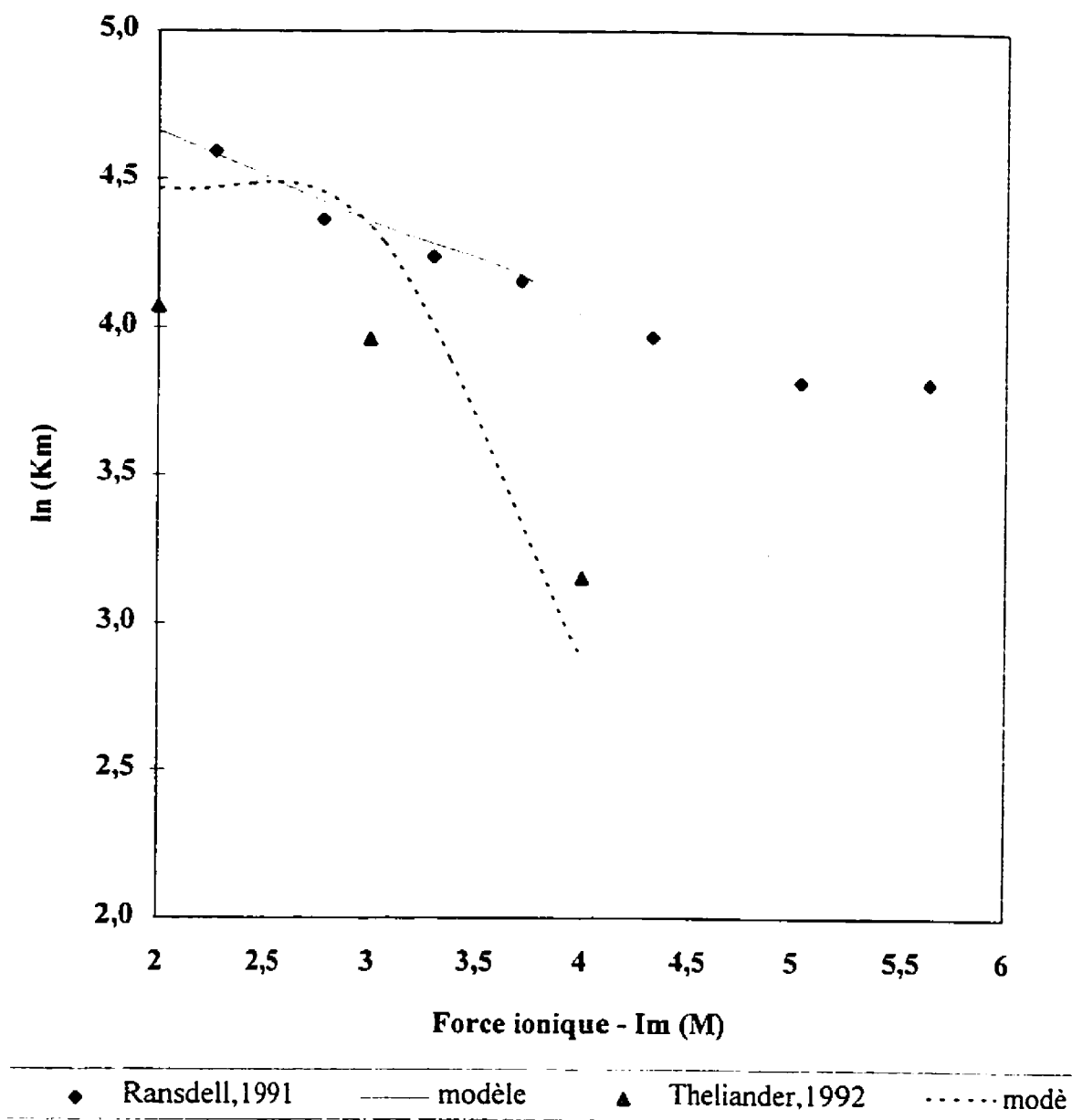


Figure 4.5 : Équilibre de caustification pour le système $\text{NaOH-Na}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{S}$

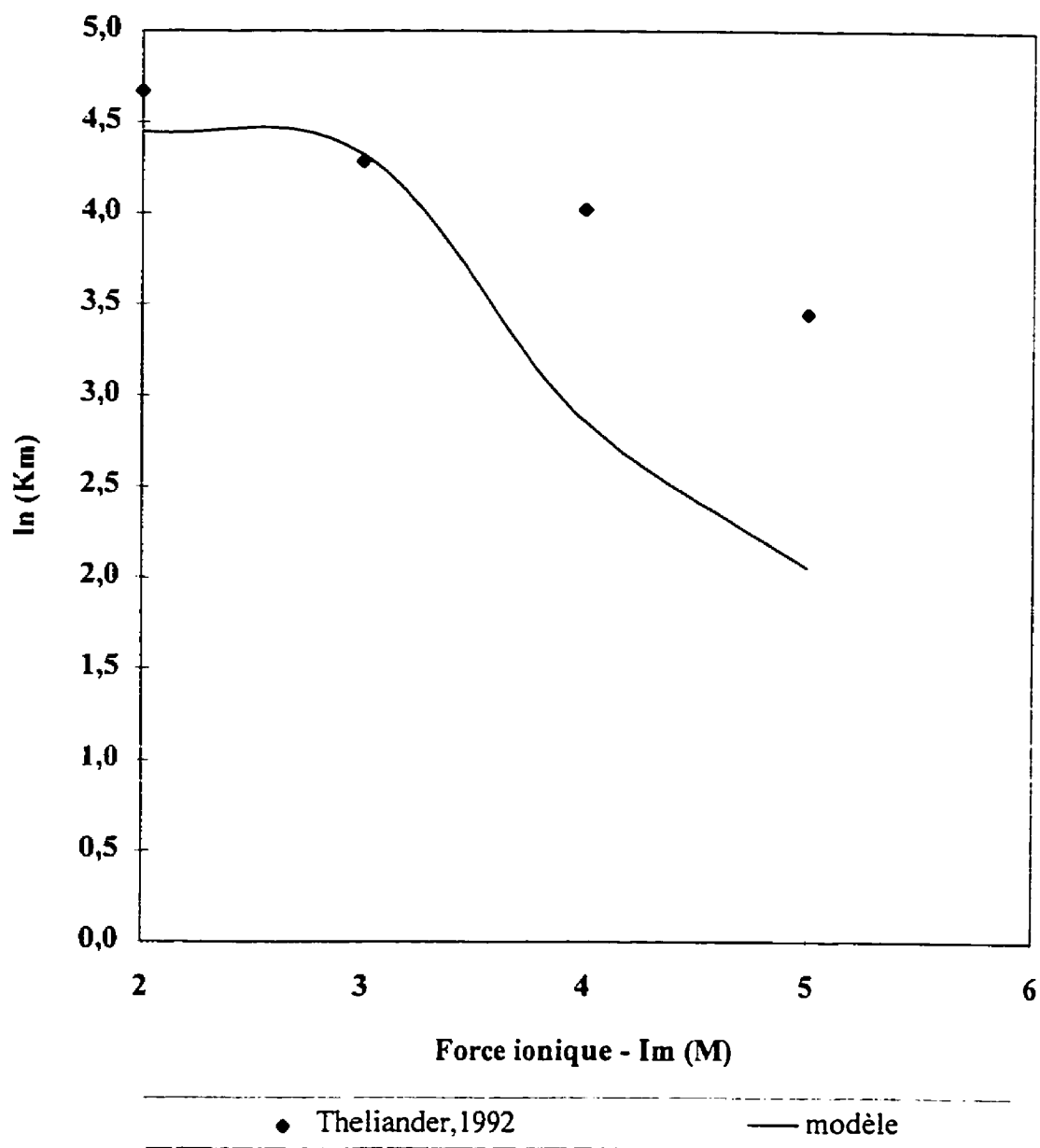


Figure 4.6 : Équilibre de caustification pour le système NaOH- Na_2CO_3 -NaCl

4.5 Conclusions

En conclusion, les modèles des propriétés thermodynamiques des liqueurs kraft développés dans le présent travail représentent les données expérimentales dans la majorité des cas. Tout d'abord, le BPR est modélisé avec une précision de 2% jusqu'à 80% de TDS. Le modèle possède une validité sur une gamme de concentration accrue vis-à-vis des modèles antérieurs. Ensuite, la masse volumique est modélisée avec une erreur inférieure à 1%. Cependant des limites au niveau d'observations à haute concentration ne permettent pas de valider le modèle pour un contenu en solides dissous supérieur à 65%. Quant à la chaleur spécifique, son estimation est satisfaisante pour les concentrations observées sur un évaporateur. Il demeure néanmoins que la chaleur spécifique de la lignine et du glucose a été approximée. De plus, la variation thermique du coefficient d'activité a aussi été approximée pour plusieurs composés. Ces deux approximations ont un impact important sur le C_p à plus haute concentration; il est donc impossible de valider le modèle pour ce cas. Finalement, la modélisation de la constante d'équilibre de la réaction de caustification pour les trois cas est adéquate pour des concentrations faibles. L'écart entre le modèle et les données à plus forte concentration serait causé soit par des imprécisions sur les paramètres d'interaction ou par une mauvaise représentation théorique du modèle de Chen. En somme, les modèles développés dans le présent travail présentent des avantages par rapport aux modèles empiriques antérieurs. Ils ont pour la plupart des cas une plage de concentration accrue et sont capables de représenter une variation de composition sans augmenter le nombre de paramètres. Le dernier chapitre présente un exemple d'application du modèle thermodynamique à un procédé réel.

CHAPITRE 5

SIMULATION DU PROCÉDÉ DE RÉCUPÉRATION KRAFT

Ce chapitre traite de la simulation du procédé de récupération kraft. La simulation est utilisée comme exemple d'application des modèles développés dans ce travail. Les sections d'évaporation et de caustification du procédé kraft sont simulées. Les résultats de la simulation sont comparés à des données provenant de la littérature afin de les valider.

5.1 Simulation du procédé d'évaporation à effets multiples

La simulation du procédé d'évaporation à effets multiples de la liqueur noire est utilisée pour illustrer l'application des modèles des propriétés de la liqueur noire. De plus, cette simulation pourra être utilisée ultérieurement pour explorer diverses stratégies d'économie d'énergie. Il existe plusieurs configurations possibles pour l'évaporateur à effets multiples. La configuration choisie ici est celle qui est décrite dans Kocurek (1989). Elle représente une configuration type, telle qu'on la retrouve dans plusieurs usines nord-américaines.

5.1.1 Description du procédé simulé

Le procédé simulé consiste d'un évaporateur à six effets avec alimentation de la liqueur faible à l'effet V et VI et alimentation de la vapeur à l'effet IA et IB. Les effets sont de type film montant, c'est-à-dire " rising film " Long Tube Vertical (LTV). Les conditions d'alimentation, pour les deux courants sont données au tableau 5.1. La liqueur noire concentrée, sortant de l'effet VI et V, est circulée vers l'effet précédent et ainsi de suite jusqu'au ballon de détente (Flash Tank, F.T.). La concentration atteinte à la sortie de ce type d'évaporateur est d'environ 50 à 55% de solides dissous. Le condensat de la vapeur vive est retourné vers l'atelier de production de vapeur. En ce qui concerne la vapeur produite à chaque effet, elle est acheminée vers l'effet suivant. Le condensat est combiné au condensat

des effets précédents pour être alimenté à l'effet suivant. Ainsi, il sert de chauffage d'appoint. Le schéma du procédé simulé est présenté à la figure 5.1. De plus, le schéma de la simulation est montré à la figure 5.2.

5.1.2 Paramètres de simulation

Pour simuler chaque effet de l'évaporateur, il a fallu combiner un échangeur de chaleur et un ballon de détente. Cette configuration permet de chauffer la liqueur noire jusqu'à son point de bulle dans l'échangeur pour ensuite séparer la phase vapeur de la phase liquide dans le séparateur. La perte de charge dans chaque effet a été simulée en spécifiant deux pressions différentes entre l'échangeur et le ballon. Par exemple, la pression à l'échangeur III est de 76.5 kPa et 73.1 kPa au ballon, ce qui correspond à une perte de charge égale à 3.4 kPa. Les ballons sont adiabatiques puisqu'ils ne servent qu'à séparer les deux phases. L'écumoire de tall oil est modélisé par un séparateur dont l'efficacité a été tirée de Drew (1981). Cette valeur est approximative et elle ne sert qu'à estimer la séparation des sels d'acides gras.

Les paramètres de simulation sont :

- La concentration, la température et la pression de la liqueur noire faible.
- Les pressions et les pertes de charges à chaque effet.
- Les conditions de condensation (liquide saturé, $v_{\text{frac}}=0$).
- L'efficacité de séparation du tall oil.
- Le débit de vapeur propre à l'effet I.

Les paramètres calculés sont, entre autres, les températures d'opération à chaque effet, la concentration de la liqueur noire à chaque effet et le débit de la vapeur produite. D'autres paramètres sont aussi calculés par le logiciel mais ils sont moins importants. Les paramètres fixés sont présentés au tableau 5.1 et sont disponibles dans Kocurek (1989). Le tableau 5.2

présente les résultats de la simulation du procédé d'évaporation comparés aux données tirées de Kocurek (1989).

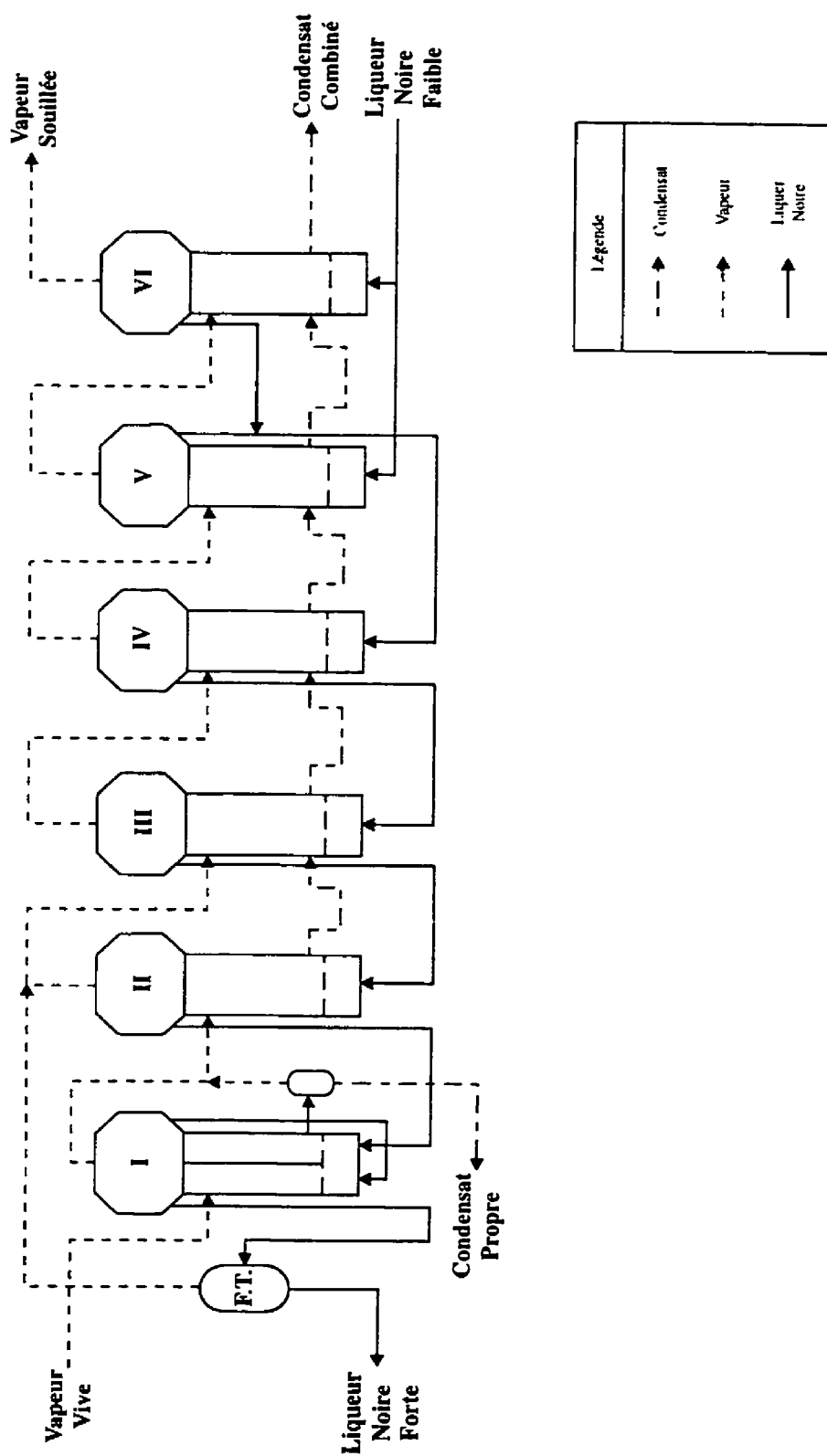


Figure 5.1 : Schéma de procédé de l'évaporateur à effets multiples.

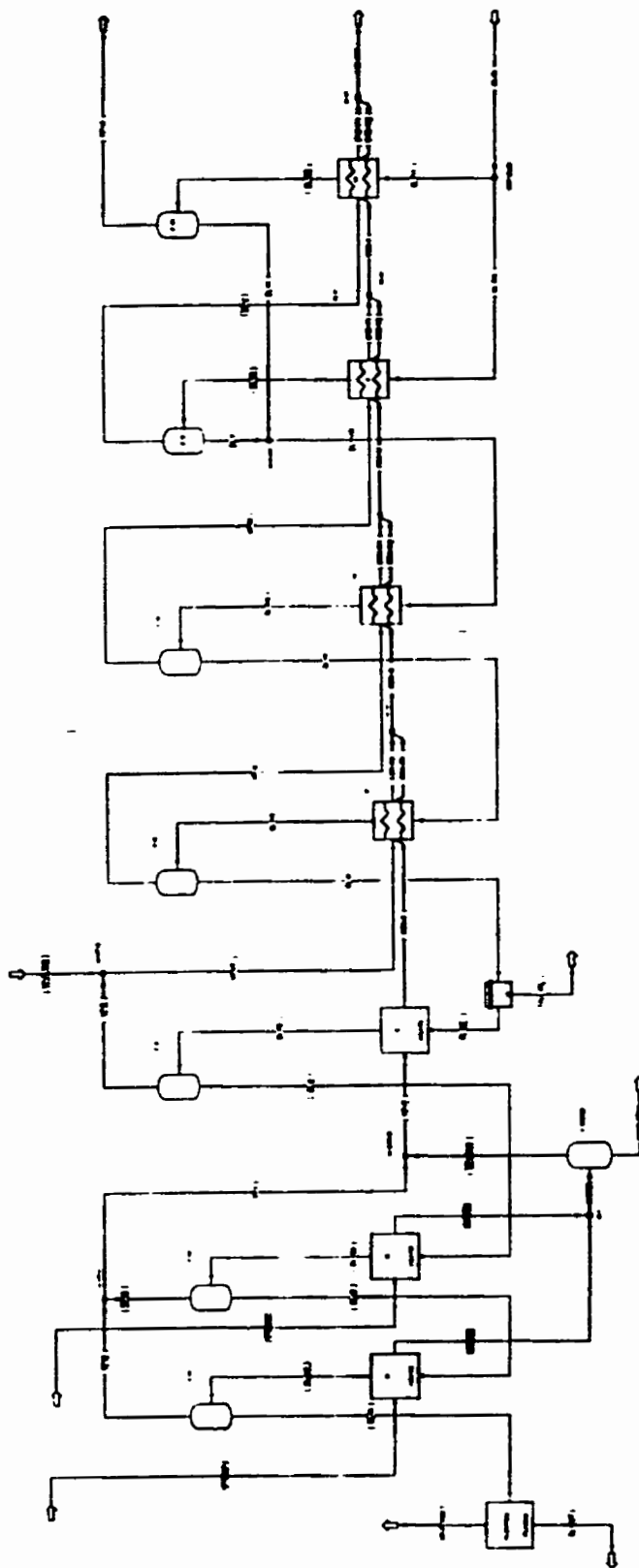


Figure 5.2 : Schéma de simulation du procédé d'évaporation.

Tableau 5.1 : Paramètres de simulation du procédé d'évaporation.

Paramètre	Effet	Valeur	Unités
Temp. alimentation de L.N.	VI	71	°C
Pres. alimentation de L.N.	VI	1	atm
TDS alimentation de L.N.	VI	15%	%mass.
Débit de vapeur propre	IA -IB	6.254	kg/s
Pres. de vapeur propre	IA -IB	3,14	atm
Saturation la vapeur propre	IA -IB	1	vap. saturé
Eff. séparation du "Tall oil"	III	0.7-0.55	
Pression	FT	1	atm
	IA	1,667	atm
	IB	1.668	atm
	II	1,123	atm
	III	0.755	atm
	IV	0.476	atm
	V	0.286	atm
Perte de charge	VI	0.131	atm
	FT	0	atm
	IA	0.027	atm
	IB	0.027	atm
	II	0,041	atm
	III	0.03	atm
	IV	0,02	atm
	V	0,02	atm
	VI	0	atm

Tableau 5.2 : Résultats de la simulation comparés aux données de la littérature.

Paramètre	Effet	Réel	Simulation	Erreur (%)
Température de sortie (°C)	F.T.	111	114,7	3,3
	IA	122	129,0	5,7
	IB	121	124,0	2,5
	II	107	108,1	1,0
	III	95	94,4	0,6
	IV	83	81,6	1,7
	V	70	68,1	2,7
	VI	53	52,7	0,6
Solides dissous -TDS- (%mass.)	F.T.	52,0	52,3	0,6
	IA	51,2	51,2	0,0
	IB	42,3	42,2	0,2
	II	34,2	34,0	0,6
	III	25,9	26,2	1,2
	IV	21,1	21,3	0,9
	V	17,8	17,9	0,6
	VI	18,9	19,1	1,1
Débit de vapeur (kg/s)	F.T.	0,1770	0,2308	30,4
	IA	2,4150	2,3557	2,5
	IB	3,2823	3,2377	1,4
	II	5,4243	5,4138	0,2
	III	5,0614	5,1245	1,2
	IV	4,2097	4,2538	1,0
	V	4,5417	4,6698	2,8
	VI	5,5440	5,7014	2,8

5.1.3 Résultats de la simulation du procédé d'évaporation

Les résultats de la simulation sont comparables aux données de la littérature. L'écart moyen pour la température de la liqueur à la sortie de chaque effet est d'environ 2.5°C. La concentration de la liqueur à chaque effet est à plus ou moins 1% près des données. Le débit de vapeur produite à chaque effet a une erreur absolue moyenne de 0.06kg/s ce qui équivaut à 2%. Cette erreur exclue le débit de vapeur à la sortie du ballon de détente où le débit est nettement plus petit.

Ces résultats démontrent bien la validité du modèle thermodynamique de la liqueur noire. L'écart le plus important est obtenu à la température de la liqueur à la sortie de l'effet IA. Cette erreur s'explique par l'inexactitude du modèle du BPR qui comporte une erreur plus importante à haute concentration.

Un aspect important de la modélisation de la liqueur noire qui n'a pas été considéré est la précipitation du Burkeite. Cette précipitation n'a pu être considérée car l'absence de données sur l'énergie de formation de ce sel causait des erreurs au niveau du logiciel. Cependant, une fois cette donnée disponible, cette propriété peut être facilement implantée dans le modèle. Par ailleurs, le modèle actuel ne considère pas le transfert thermique qui est fonction des vitesses, de l'encrassement, etc. Ce dernier, étant aussi fonction des propriétés de transport (ex. viscosité).

5.2 Simulation du procédé de caustification

La simulation du procédé de caustification a les mêmes objectifs que la simulation du procédé d'évaporation. C'est-à-dire, de valider les modèles thermodynamiques de la liqueur verte. Elle pourra aussi être utilisée ultérieurement pour des études d'optimisation. Elle

pourra également, lorsque combinée à une simulation du procédé d'évaporation et à celle de la chaudière, offrir la capacité de simuler de façon plus approfondie, le procédé de récupération dans son ensemble. Aucun logiciel, présent sur le marché actuellement, n'offre cette capacité.

5.2.1 Description du procédé de caustification simulé

Le procédé simulé est tiré de Environnement Canada (1986). Il inclut tout ce qui est compris entre le salin non-clarifié et la liqueur blanche clarifiée. La première étape du procédé est la clarification de la liqueur verte provenant de la dissolution du salin. Les dépôts recueillis au clarificateur sont filtrés et puis rejetés. La liqueur verte est ensuite réchauffée et alimentée au bac extincuteur en même temps que la chaux. Le mélange séjourne quelque temps dans les cuves de caustification pour permettre à la réaction de caustification d'atteindre l'équilibre. La liqueur est ensuite reclarifiée pour séparer les boues de caustification. La liqueur blanche ainsi produite est envoyée dans des réservoirs de stockage. Les boues récupérées sont lavées et filtrées avant d'être acheminées au four à chaux pour être calciner. La chaux produite est retournée au bac extincuteur pour enfin compléter le cycle de caustification. Le procédé tel qu'il est simulé représente une configuration typique de procédé de caustification industriel. Le diagramme du procédé est fourni en annexe (2) ainsi que le tableau des courants.

5.2.2 Paramètres de simulation

Les données réelles sur lesquelles la simulation est basée proviennent de Environnement Canada (1986). Tout le processus de régénération de la liqueur blanche se déroule sous pression atmosphérique. Le caustificateur ainsi que le four à chaux ont été simulés à l'aide

du module RSTOIC. Dans ce module, on spécifie les réactifs avec leur taux de conversion ainsi que la température ou l'énergie de réaction et le logiciel calcule les conditions de sortie. Le caustificateur a dû être simulé par une combinaison de plusieurs modules car c'est une unité complexe où il se produit plusieurs phénomènes. En effet, pendant que la chaux réagit avec le carbonate de sodium, le carbonate de calcium précipite. Aussi au même moment, une racle élimine les résidus qui se sont déposés au fond. Pour ces raisons, le caustificateur est simulé par un ensemble composé de deux modules RSTOIC, un module SEPARATOR et un module FLASH. L'usage du deuxième module RSTOIC s'est avéré nécessaire afin de changer le type de courant. Ce changement, du courant CISOLID au courant MIXED, permet au logiciel de calculer l'équilibre de caustification, car c'est juste dans un courant de type MIXED que ce calcul est possible. Le four à chaux, quant à lui, a pu être simulé à l'aide d'un seul module RSTOIC. Les autres unités du procédé de caustification ont été modélisées par des modules SEPARATOR et des modules SWASH. Une description des algorithmes de chaque module d'ASPEN PLUS est disponible en annexe.

Les conditions d'opération pour les unités ont été déterminées à partir de calculs effectués à l'aide des données prises sur le procédé réel. Les coefficients de séparation des modules SEPARATOR ont été déterminés par bilans de matière sur les courants d'entrée et de sortie. Alors, un coefficient a été spécifié pour chaque phase (liquide/solide). Ceux-ci étant une moyenne des coefficients, de chaque composé, calculés à partir des données. Les concentrations de solides des courants de sortie des modules SWASH ont été directement tirées des courants du procédé réel. Finalement, les facteurs de conversion et les températures de réaction des modules RSTOIC ont été tirés des données sur les courants de sortie des unités réelles. Un schéma de la simulation du procédé est présenté à la figure 5.3. Au tableau 5.3 on retrouve les données utilisées pour effectuer la simulation du procédé.

5.2.3 Résultats de la simulation du procédé de caustification

Le tableau 5.4 présente les résultats de la simulation du procédé. Ces résultats sont comparés aux données réelles aux figures 5.4, 5.5 et 5.6. Ces figures présentent la quantité d'eau, de sels de sodium et les solides dans chacun des courants. Un diagramme ainsi que le tableau des courants se trouvent en annexe. Les résultats démontrent que la simulation approxime bien la réalité. L'erreur moyenne sur le débit total est de 1.5%. Il faut cependant noter que l'erreur est inférieure si on la calcule par moyenne pondérée. Les coefficients de séparation sont considérés constants dans la simulation. Des changements importants dans les conditions d'opération pourraient modifier les coefficients de séparation dans les séparateurs physiques et ainsi accroître l'écart entre la simulation et le procédé réel. Un aspect important qui se doit d'être mentionné est l'absence d'équilibre de caustification. En effet, on remarque en consultant les résultats complets de la simulation, présentés en annexe, que presque tout le carbonate de sodium est converti en hydroxyde de sodium. La raison qui explique ce phénomène est que la quantité de chaux alimentée au caustificateur est inférieure à la quantité stoechiométrique. Dans ces conditions, l'équilibre n'est jamais atteint. Cette pratique est courante en industrie, car une trop grande quantité de chaux dans la liqueur verte entrave la précipitation du carbonate de calcium. Par contre, advenant que la quantité de chaux dépasse la quantité stoechiométrique, la conversion maximale est fonction de la constante d'équilibre.

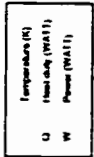


Figure 5.3 : Schéma de simulation du procédé de caustification

Tableau 5.3 : Paramètres de simulation du procédé de caustification

Courant	Débit (kg/s)	Température (°C)	Pression (atm)
4	4673,3	82	1
7	24,5	70	1
29	512,5	70	1
30	538	70	1
73B	4832	70	1
77	17,1	70	1
AIR	500	25	1
FUEL	27,72	25	1

Unité	Paramètre	Valeur	Unités
DRG-WSH	Coef. sep. liquide	0,0434	
	Coef. sep. solides	0,9	
GL-CLRF	Coef. sep. liquide	0,02	
	Coef. sep. solides	1	
GRIT-SEP	Coef. sep. liquide	0,005	
	Coef. sep. solides	0,006	
MUD-WSH	Coef. sep. liquide	0,092	
	Coef. sep. solides	0,992	
SCRUBBER	Coef. sep. liquide	0,659	
	Coef. sep. solides	0,646-0,06	
	Coef. sep. vapeur	0,0451	
GL-HTR	dT-chaud	7	(°C)
	Pression	1	(atm)
VENT	Chaleur	0	kW
	Pression	1,2	(atm)
KILN	Température	165	(°C)
	Pression	1	(atm)
	Conversion	0,907	(CaCO ₃)
SLAKER	Chaleur	0	kW
	Pression	1	(atm)
MUD-FLTR	Ration liq/solides	0,388	
REJETS	Ration liq/solides	1317,51	
WL-CLRF	Ration liq/solides	1,967	

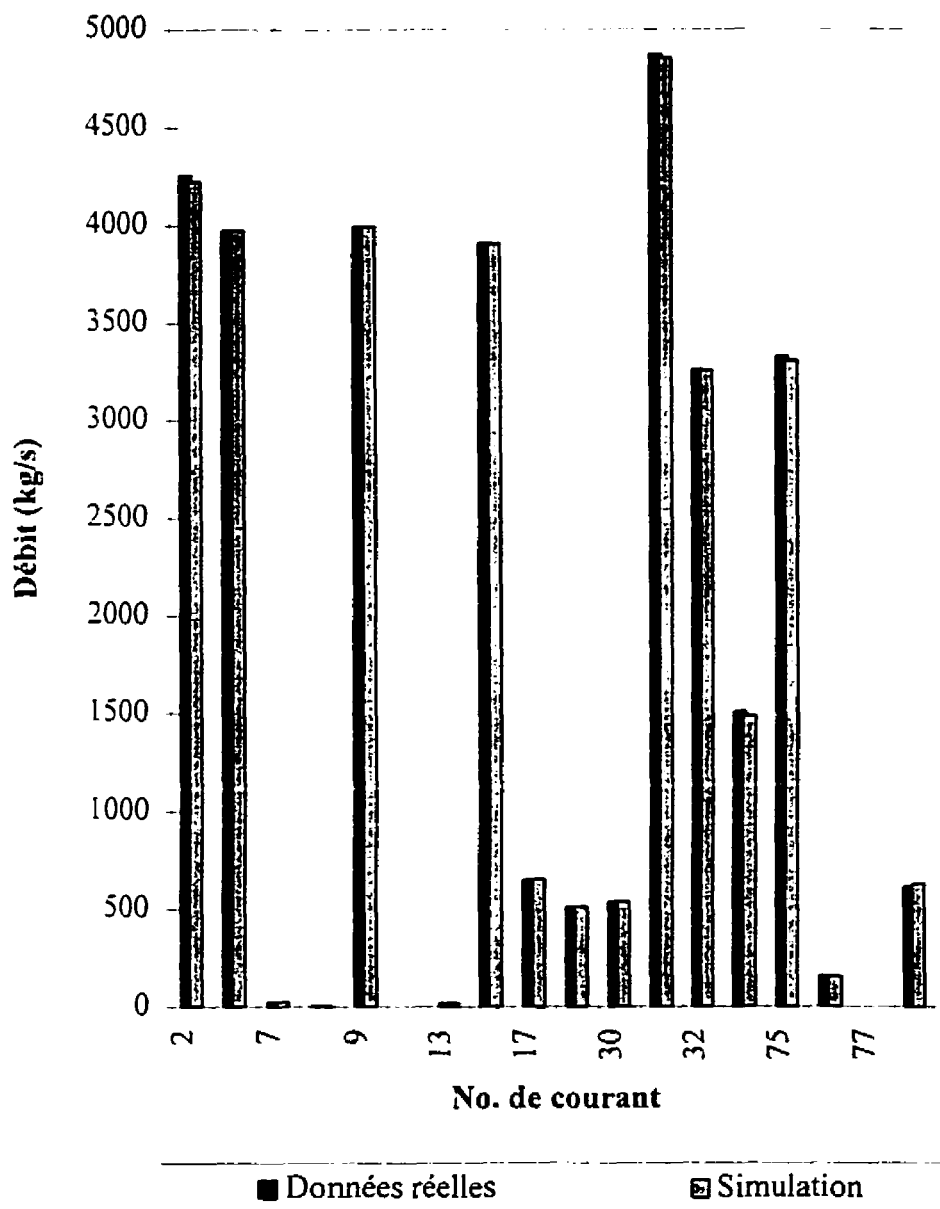


Figure 5.4 : Débit d'eau dans le procédé de caustification

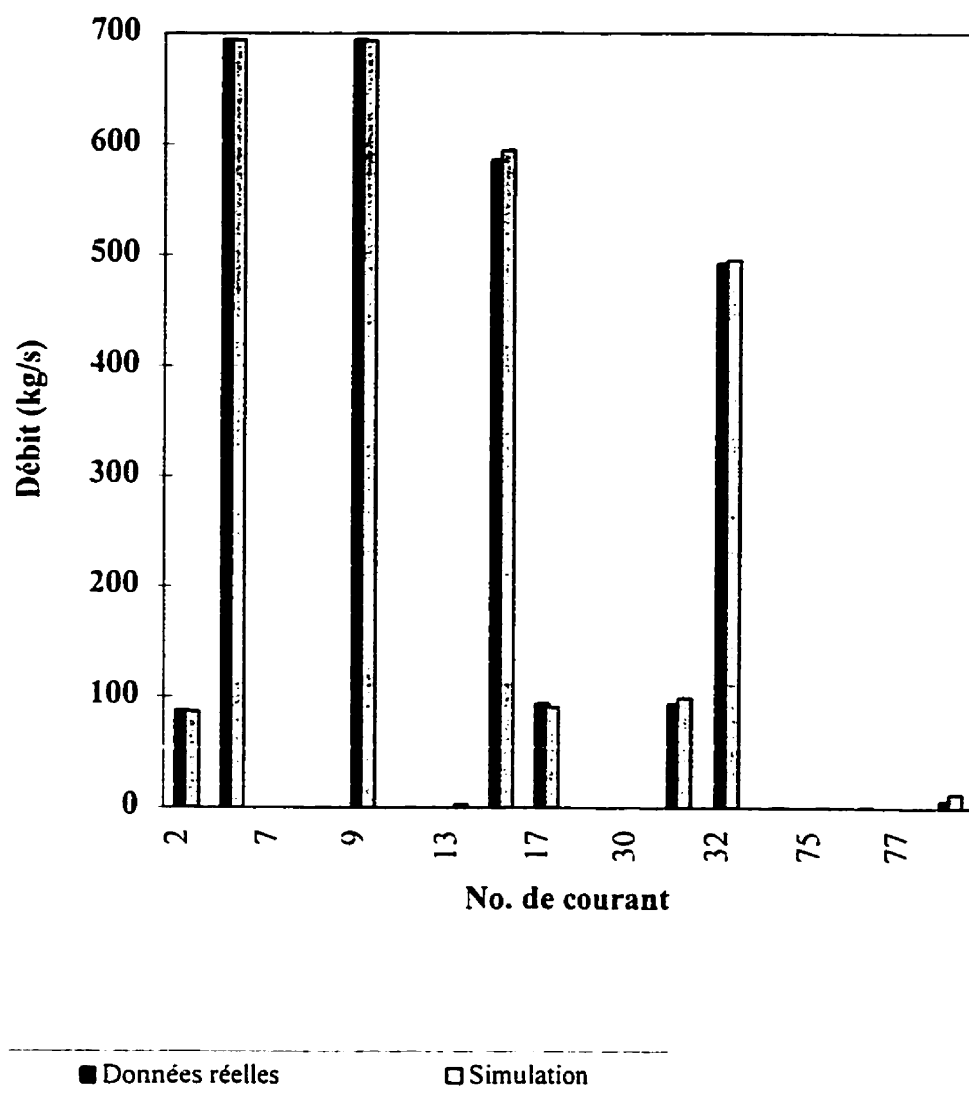


Figure 5.5 : Débits de sels de sodium dans le procédé de caustification

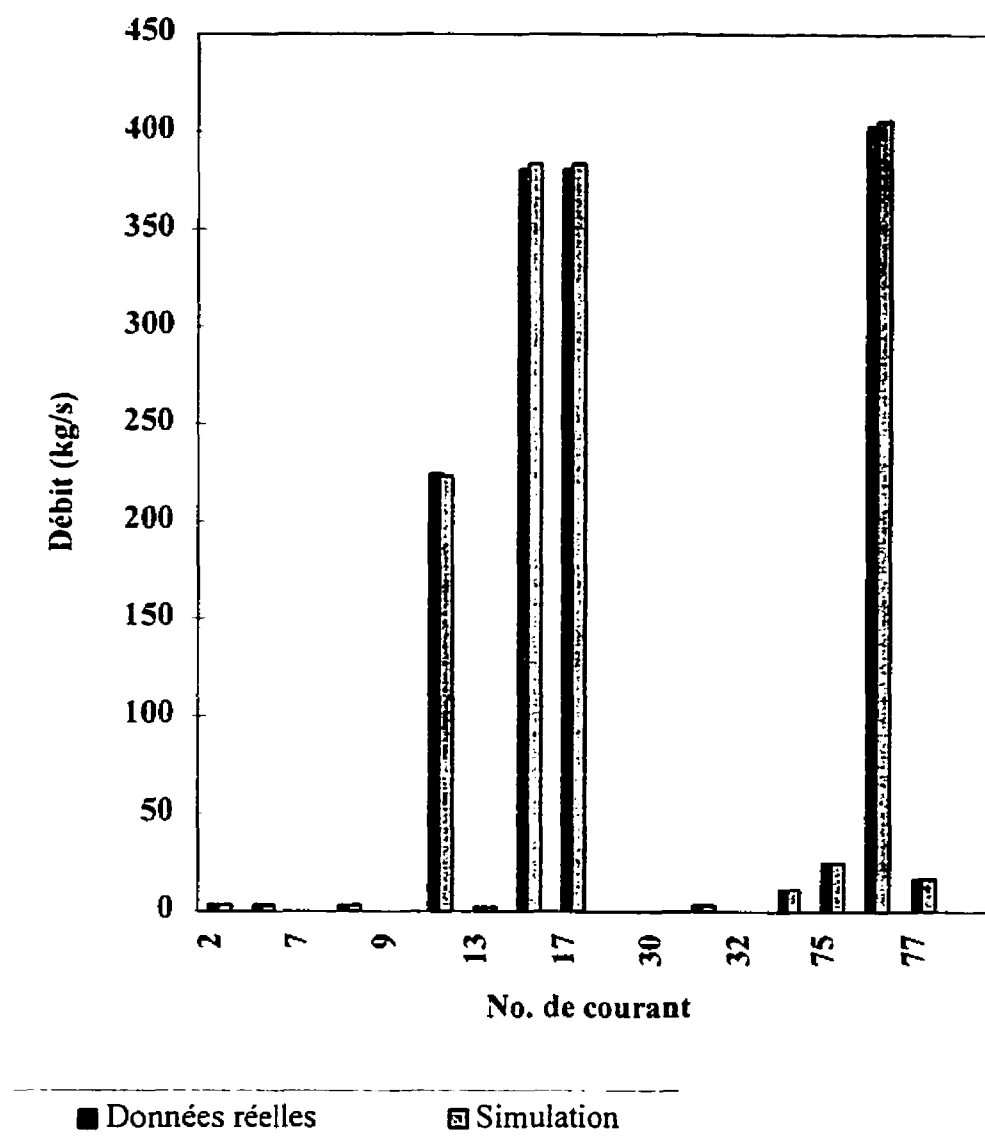


Figure 5.6 : Débits de solides dans le procédé de caustification

5.3 Conclusions

La simulation du procédé de récupération kraft représente les cas tirés de la littérature. Les erreurs sont inférieures à 2%. La précipitation de la Burkeite n'a pas été modélisée à cause des limites du logiciel. Aussi, l'équilibre de caustification n'a pas été comparé au cas réel, puisque le procédé est opéré en dessous du rapport stoechiométrique. En conclusion, les modèles thermodynamiques des liqueurs kraft développés dans le cadre de ce travail peuvent être utilisés pour des fins de simulation.

CHAPITRE 6

CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS

6.1 Conclusions

Le modèle de Chen peut être utilisé pour la modélisation des propriétés des liqueurs kraft. Les résultats démontrent que l'erreur commise sur le BPR est inférieure à 2% pour une concentration qui est inférieure à 80%. De meilleurs paramètres d'interaction couplés à plus de propriétés physiques des composants de la liqueur noire permettraient d'accroître l'application du modèle.

Les modèles de Clarke et de Cambell-Thodos, pour le volume molaire, prédisent la masse volumique avec un écart inférieur à 1% par rapport à la corrélation de Regestead. Il faudra cependant augmenter les connaissances sur les transformations physiques que subit la liqueur noire lorsqu'on augmente sa concentration.

La chaleur spécifique a été calculée directement à partir de sa définition avec un écart qui n'excède pas 4%. Le manque de données sur les interactions entre les composés et l'absence de données sur les propriétés de la lignine n'ont pas permis de prédire de façon satisfaisante l'enthalpie de mélange de la liqueur noire. Alors, la chaleur spécifique n'a pas été validée pour des concentrations élevées où l'enthalpie de mélange est plus importants.

Finalement, l'erreur sur la constante d'équilibre de la réaction de caustification demeure raisonnable pour des liqueurs dont leur concentration est faible. Cette erreur tend à s'accroître avec une augmentation de la concentration. De mauvais paramètres d'interaction ou des lacunes du modèle thermodynamique seraient à l'origine des erreurs sur la constante d'équilibre.

Ces résultats démontrent que l'estimation des propriétés thermodynamiques des liqueurs kraft est non seulement possible mais avantageuse. Le domaine de validité d'un modèle théorique est généralement supérieur à un modèle empirique. De plus, l'extrapolation d'un tel modèle minimise l'erreur commise par rapport au modèle empirique, qui lui ne peut être extrapolé sans risque d'erreurs importantes. Un autre avantage majeur d'un modèle basé sur l'écart à l'idéalité est sa flexibilité face à un changement sur la composition. En effet, le modèle développé dans ce travail pourrait caractériser le changement des propriétés vis-à-vis d'un changement de composition. Cependant cet aspect du modèle n'a pu être validé faute de données.

La simulation du procédé de récupération démontre l'applicabilité du modèle thermodynamique. En effet, les propriétés des liqueurs kraft ont été estimées avec suffisamment de précision pour permettre la simulation du procédé de récupération avec une erreur moyenne inférieure à 5% par rapport aux données réelles.

En conclusion, le modèle thermodynamique des liqueurs kraft développé dans ce travail présente des avantages majeurs vis-à-vis des modèles actuels qui sont majoritairement empiriques. Ces avantages sont une gamme de concentration applicable accrue et une flexibilité possible pour le changement de concentration.

6.2 Recommandations

Certes, la lacune principale du travail est dans l'estimation des propriétés des corps purs, particulièrement celle de la lignine. Des mesures expérimentales des propriétés manquantes permettraient de diminuer les incertitudes du modèle en plus d'accroître sa précision.

Un aspect du modèle, qui n'a pas été validé, est sa capacité de prédire le changement des propriétés dû à un changement de composition. Des mesures des propriétés d'une liqueur dont la composition est variable et connue devraient être effectuées afin de déterminer le comportement du modèle face à un changement de composition.

Ensuite, des études plus approfondies doivent être entreprises pour élucider le comportement des liqueurs kraft à plus haute concentration. Le comportement thermodynamique des liqueurs à des concentrations supérieures à 70% massique de solides demeure inconnu.

Finalement, une avenue possible serait d'étudier l'application du modèle pour le calcul des propriétés du salin ainsi que la simulation de la chaudière de récupération.

RÉFÉRENCES

- ASPEN TECHNOLOGY, Inc. (1995), ASPEN PLUS User Guide, Cambridge, U.S.A..
- BALDUS R. F., EDWARDS L. L. (1978), "Multiple-effect evaporation systems for kraft black liquor", Tappi J., 61, no. 3, pp. 75-78.
- BALL F. X., FÜRST W. and RENON H. (1985), "An NRTL Model for Representation and Prediction of Deviation from Ideality in Electrolyte Solutions Compared to the Models of Chen (1982) and Pitzer (1973)", AIChE J., 31, no. 3, pp. 392-399.
- BROMLEY, L. A. (1973), " Thermodynamic properties of strong electrolytes in aqueous solutions", AIChE J., 19, p. 313.
- BUI V. T. and HACHEY J. M., TREMBLAY Y. (1986), "Polyelectrolyte Behaviour of Ligninsulphonates" Can. J. Chem. Eng., 64, pp. 517,-520.
- CACCAMO C. and MALESCIO G., (1990), "Thermodynamic and Structural Properties of the Charged Hard-Sphere Model of Polyelectrolytes: Integral Equation Theory Results", J. Phys. Chem., 94, pp. 909-914.
- CHEN C.-C., BRITT H. I., BOSTON J. F. and EVANS L. B. (1982), "Local Composition Model for Excess Gibbs Energy of Electrolyte Systems", AIChE J., 28, no. 4, pp. 588-596.
- CHEN C.-C. (1986), "Representation of Solid-Liquid Equilibrium of Aqueous Electrolyte Systems with the Electrolyte NRTL Model", Fluid Phase Equilibria, 27, pp. 457-474.
- CHEN C.-C., BRITT H. I., BOSTON J. F. and EVANS L. B. (1979), "Extention and Application of the Pitzer Equation for Vapor-Liquid Equilibrium of Aqueous Electrolyte Systems with Molecular Solutes", AIChE J., 25, no. 5, pp. 820-831.
- CHEN C. C., EVANS L. B. (1986), "Local composition model for excess gibbs energy of aqueous electrolyte systems", AIChE J., 32, no 3, pp 444-454.
- CHRISTENSEN C., SANDER B., FREDENSLUND AA. and RASMUSSEN P. (1983), "Towards the extension of unifac to mixtures with electrolytes", Fluid Phase Equilibria, 13, p. 297.
- CLAY D. T. and M. A. KARNOFSKI (1981), "Black liquor solid formation during oil-flash evaporation". Tappi J., 64, no. 12, pp. 45-48.

CLAY D. T. and GRACE T. M. (1984), "Measurements of high-solids black liquor boiling point rise", Tappi J., 67, no. 2, pp. 92-95.

CUI C. X., KERTESZ M. and JIANG Y. (1990), "Extraction of Polymer Properties from Oligomer Calculations", J. Phys. Chem., 94, pp. 5172-5179.

DAILY C. M., GENCO J. M. (1992), "Thermodynamic model of the kraft causticizing reaction" J. Pulp Paper Sc., 18, no 1, pp. J1-J10.

DEBYE P., HÜCKEL E. (1923), Physik. Z., 24, p. 185.

ERIKSSON G. et al. (1994), "Some comments on the simulation of a kraft pulp process", ESCAPE 4, Dublin, pp. 28-30.

ENVIRONNEMENT CANADA (Avril 1986), Réduction de la charge inutile dans la production de pâtes Kraft Rapport SPE 3/PF/2, 70 p.

FREDERICK W. J. et al. (1980), "Boiling point elevation and solubility limit for black liquors", Tappi J., 63, no. 4, p. 151.

FREDERICK W. J. JR., "Black liquor properties", 1987 Kraft Recovery Operations, Tappi Seminar Notes, pp. 97-107. 1987.

FÜRST W., RENON H. (1993), "Representation of Excess Properties of Electrolyte Solutions Using a New Equation of State", AIChE J., 39, no. 2, pp. 335-343.

FÜRST W., RENON H. (1982), "Effect of the Various Parameters in the Application of Pitzer's Model to Solid-Liquid Equilibrium. Preliminary Study for Strong 1-1 Electrolytes", Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 21, pp. 396-400.

GORDON H. L. and GOLDMAN S. (1992), "Simulations on the Counterion and Solvent Distribution Functions around Two Simple Models of a Polyelectrolyte", J. Phys. Chem., 96, pp. 1921-1932.

GRACE M. T., SACHS D. G. and GRADY H. J. (1977), "Determination of the inorganic composition of alkaline black liquors", Tappi, 60, no. 4, pp. 122-125.

GRACE M. T. (1976), "Solubility limits in black liquors", AIChE Symposium Series, 72, no. 157, pp. 73-82.

GREEN R. P. and GRACE T. M. (1984), "A method for calculating the composition and heating value of black liquors from kraft and polysulfide pulping", Tappi J., 67, no. 6, pp. 94-98.

GUGGENHEIM E. (1926), Phil. Mag., 19, p 588.

GÜNTENBERG E. (1926), Z. Physik. Chem., 123, p 199.

HAN S. T. (1957), "Physical Properties of Neutral Sulphite Spent Liquors", Tappi J., 40, no. 11, pp. 921-926.

HARVIN R. L., BROWN W. F. (1953), "Specific heat of sulphate black liquor", Tappi J., 36, no 6, pp 270-274.

HEDRICK R. H., KENT J. S. (1992), "Crystallizing sodium salts from black liquor", Tappi J., 74, no 12, pp 107-111.

MEISSNER H.P. TESTER J.W. (1972), "Activity coefficients of strong electrolytes in aqueous solution", Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev., 11, p 128.

KIM H.-T., FREDERICK W. J., Jr. (1988), "Evaluation of Pitzer Ion Interaction Parameters of Aqueous Electrolytes at 25 °C. 1. Single Salt Parameters", J. Chem. Eng. Data, 33, pp. 177-184.

KOCUREK M. J. Ed. (1989), "Alkaline Pulping", Pulp and Paper Manufacture, Technical section CPPA, Montréal, 638 p.

KOLKER A. and DE PABLO J. J. (1995), "Thermodynamic modeling of concentrated multicomponent aqueous electrolyte and non-electrolyte solutions". Chem. Eng. Sc., 50, no. 12, pp. 1953-1959.

KONINGSVELD R.(1985), "The influence of Polymolecularity on Thermodynamic Properties of Macromolecular Systems", Polymer Engineering and Science, 25, no. 17, pp. 1118-1119,

KUBES, G. . Communication personnelle, 1994

LAUROLA H., WALLEND AHL U. (1981), " Properties of spent pulping liquors". 1981 Tappi Pulping Conf. Proc.. Tappi Press, Atlanta, pp. 97-102.

LIN C.-L., LEE L.-S., TSENG H.-C. (1993), "Thermodynamic behavior of electrolyte solutions. Part I. Activity coefficients and osmotic coefficients of binary systems", Fluid Phase Equilibria, 90, pp. 57-79.

LIN C.-L., LEE L.-S., TSENG H.-C. (1993), "Thermodynamic behavior of electrolyte solutions. Part II. Prediction of vapor-liquid equilibria for mixed-solvent electrolyte systems", Fluid Phase Equilibria, 90, pp. 81-98.

LINDBERG H., ULMGREN P. (1983), "Equilibrium studies of white liquor preparation in kraft mills", J. Pulp Paper Sc., 2, no 1, TR7 TR12.

LIU Y. and GRÉN U., WIMBY M. (1989), "A systematic comparison of nine models formed by various combinations of three debye-huckel expressions and three local-composition expressions for representation of nonideality in electrolyte solutions", Fluid Phase Equilibria, 53, pp. 269-277.

LIU Y., GRÉN U., THELIANDER H. and RASMUSON A. (1993), "Simultaneous correlation of activity coefficient and partial thermal properties for electrolyte solutions using a model with ion-specific parameters", Fluid Phase Equilibria, 83, pp. 243-251.

LIU Y. and GRÉN U. (1991), "Simultaneous correlation of activity coefficients for 55 aqueous electrolytes using a model with ion specific parameters", Chem. Eng. Sc., 46, no. 7, pp. 1815-1821.

LOUTFI H., BLACKWELL B. (1991), "Lignin recovery from kraft black liquor: preliminary process design", Tappi J., pp. 203-210.

MASSE M. A. et al. (1987), "A thermodynamic model of the heat capacity of compositionally complex multicomponent polymer solutions: kraft black liquor", Chem Eng. Commun., 50, pp 81-91.

MISRA M. N., SOWUL L. (1990), "Kraft liquor cycle simulation", Pulp Paper Can., 91, no. 8, pp. 99-104.

MOCK B., EVANS L. B., CHEN C. C. (1986), "Thermodynamic representation of phase equilibria of mixed-solvent electrolyte systems", AIChE J., 32, no 10, pp. 1655-1664.

PEIPER J. C., PITZER K. S. (1982), "Thermodynamics of aqueous carbonate solutions including mixtures of sodium carbonate, bicarbonate, and chloride". J. Chem. Thermodynamics, 14, pp. 613-638.

PITZER K. S., MAYORGA G. (1973), "Thermodynamics of Electrolytes. II. Activity and Osmotic Coefficients for Strong Electrolytes with One or Both Ions Univalent". J. Phys. Chem., 77, no. 19, pp. 2300-2308.

PITZER K. S. (1973), "Thermodynamics of Electrolytes. I. Theoretical Basis and General Equations". J. Phys. Chem., 77, no. 2, pp. 268-277.

PITZER K. S. (1980), "Electrolytes. From Dilute Solutions to Fused Salts", J. Am. Chem. Soc., 102, no. 9, pp. 2902-2906.

PITZER K. S., KIM J. J. (1974), "Thermodynamics of Electrolytes. IV. Activity and Osmotic Coefficients for Mixed Electrolytes", J. Am. Chem. Soc., 96, no. 18, pp. 5701-5707.

RANDELL J. C., GENCO J. M. (1991), "The effect of sodium sulfide on the equilibrium of the kraft causticization reaction", Tappi J., 73, no. 8, pp. 169-175.

RENON H., PRAUSNITZ J. M. (1968), "Local Compositions in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures", AIChE J., 14, no. 1, pp. 135-144.

ROBINSON M. L., CLAY D.T. (1986), "Equilibrium behavior of kraft black liquor in superheated steam", Chem. Eng. Commun., 43, pp. 225-235.

SHEWCHUK C. F., LEAVER E. W. and SCHINDLER H.E. (1991), "The roles for process system simulation in the design, testing and operation of processes, process control and advanced control systems", Pulp Paper Can., 92, no. 9, pp. 53-59.

STOY M. A., FRICKE A. L. (1994.(a)), "Development of a method for measuring the heat of dilution of kraft black liquor and water", Tappi J., 77, no. 8, pp. 169-172,

STOY M. A., FRICKE A. L. (1994.(b)), "Enthalpy concentration relations for black liquor", Tappi J., 77, no. 9, pp. 103-110,

SZYMONSKI K. A., GRACE T. M. (1985), "A method of measuring the water vapor pressure of black liquor", Tappi J., 68, no. 2, pp. 87-90.

THELIANDER H. (1992), "On the equilibrium of the causticizing reaction", Nordic Pulp Paper Res., vol 2. no 7. pp 81-87.

THELIANDER H., GRÉN U. (1989), "A simple algorithm for the estimation of the density of aqueous solutions containing two or more different salts", Computers chem. Engng, 13, no. 4/5, pp. 419-424.

WANG L., TESSIER P. J.-C., ENGLEZOS P. (1994), "Thermodynamics and Kinetics of the kraft Causticizing reaction", Can. J. Chem. Eng., 72, no 4, pp 314-320.

WETHERHORN D. (1973), "Analysis and Optimization of Multiple - Effect Evaporators", Tappi J., 56, no. 6, pp. 88-90.

ZAMAN A. et al. (1994), "Density and thermal expansion of black liquors", Tappi J., 77, no. 8, pp. 175-181.

ANNEXES

ANNEXE I

Références des données expérimentales pour l'estimation des paramètres d'interaction.

Na_2CO_3 - NaCl

STEPHEN, H. et T., STEPHEN. eds., "Solubilities of Inorganic and Organic Compounds".
vol I, "Binary Systems", Pergamon Press, New York, 1963.

 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ - NaCl

STEPHEN, H. et T., STEPHEN. eds., "Solubilities of Inorganic and Organic Compounds".
vol I, "Binary Systems". Pergamon Press, New York, 1963.

 Na_2CO_3 - NaOH

STEPHEN, H. et T., STEPHEN. eds., "Solubilities of Inorganic and Organic Compounds".
vol I, "Binary Systems", Pergamon Press, New York, 1963.

ITKINA, L.S., KOHKOVA, V.F., Russ. J. Inorg. Chem., 5, 622,(1960)

TRANQUARD, A., Bull. Soc. Chim. Fr., vol. 7, p. 1641, 1641.

 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ - Na_2CO_3

YAVORSKII, V. T., I., SEMENOVA, Y. A., KALYMON, J. Appl. Chem. USSR., vol 54,
p. 825, 1981.

 Na_2S - Na_2CO_3

STEPHEN, H. et T., STEPHEN. eds., "Solubilities of Inorganic and Organic Compounds",
vol I, "Binary Systems", Pergamon Press, New York, 1963.

 Na_2S - Na_2SO_4

STEPHEN, H. et T., STEPHEN. eds., "Solubilities of Inorganic and Organic Compounds",
vol I, "Binary Systems", Pergamon Press, New York, 1963.

Na_2SO_4 - Na_2CO_3

STEPHEN, H. et T., STEPHEN. eds., "Solubilities of Inorganic and Organic Compounds", vol I, "Binary Systems", Pergamon Press. New York, 1963.

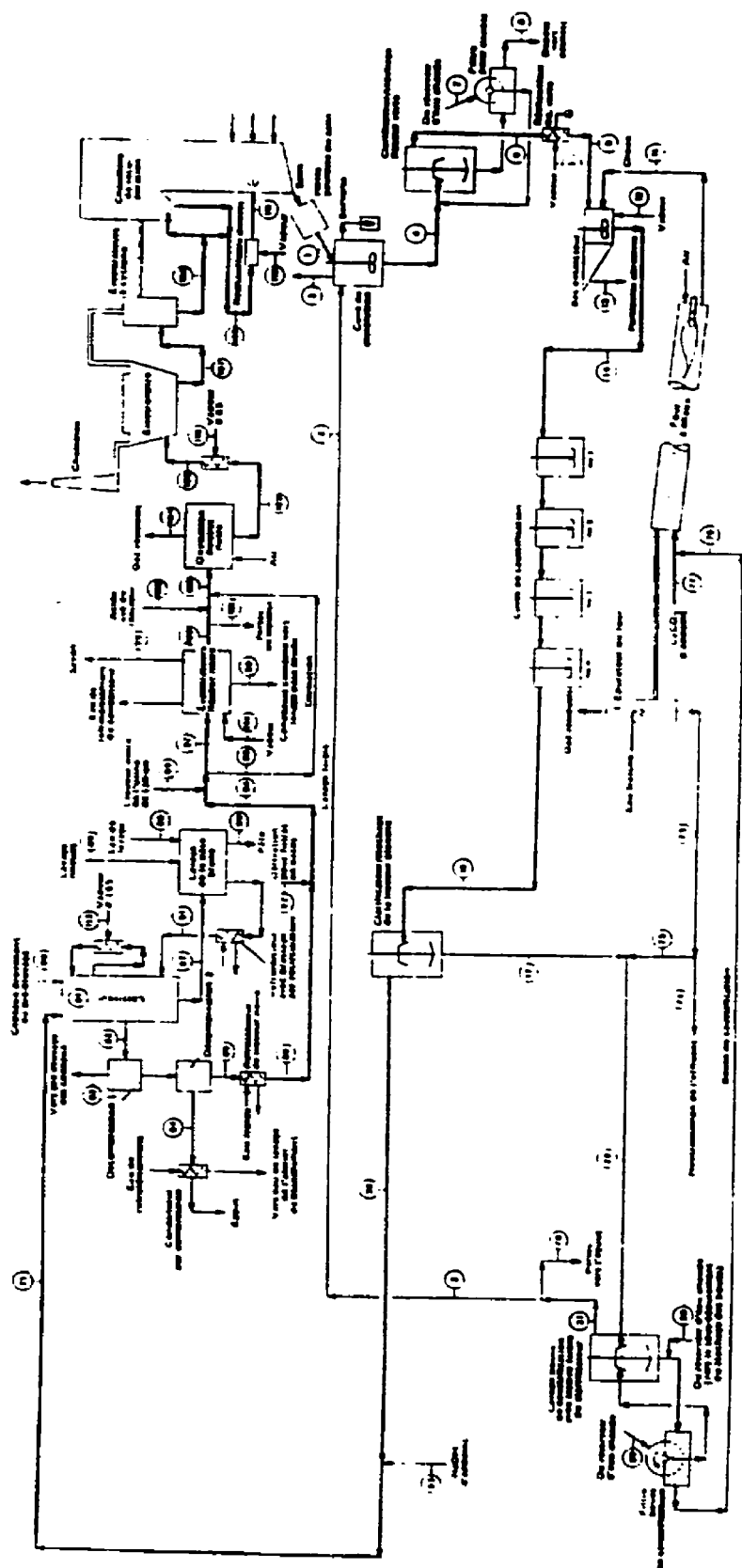
 Na_2SO_4 - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

STEPHEN, H. et T., STEPHEN. eds., "Solubilities of Inorganic and Organic Compounds", vol I, "Binary Systems", Pergamon Press, New York, 1963.

TELEPNEVA. A. E., L. A., ZAGREBINA. E. A., SOKOLOVA. Zhurnal Prikladnoi Khimii, vol. 52, no. 5, pp. 1175-1176, May. 1979.

ANNEXE II

Diagramme de procédé et tableau des courants du procédé de caustification réel, utilisé pour la validation de la simulation. (Tiré de Environnement Canada, 1986)



[illegible]

Toutes les valeurs sont en kg/ADU_c, à moins d'indication contraire

[illegible]

[illegible]

97	96	95	94	93	92	91	90	89	88	87	86	85	84	83	82	81	80	79	78	77	76	75	74	73	72	71	70	69	68	67	66	65	64	63	62	61	60	59	58	57	56	55	54	53	52	51	50	49	48	47	46	45	44	43	42	41	40	39	38	37	36	35	34	33	32	31	30	29	28	27	26	25	24	23	22	21	20	19	18	17	16	15	14	13	12	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0			
100	99	98	97	96	95	94	93	92	91	90	89	88	87	86	85	84	83	82	81	80	79	78	77	76	75	74	73	72	71	70	69	68	67	66	65	64	63	62	61	60	59	58	57	56	55	54	53	52	51	50	49	48	47	46	45	44	43	42	41	40	39	38	37	36	35	34	33	32	31	30	29	28	27	26	25	24	23	22	21	20	19	18	17	16	15	14	13	12	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0
100	99	98	97	96	95	94	93	92	91	90	89	88	87	86	85	84	83	82	81	80	79	78	77	76	75	74	73	72	71	70	69	68	67	66	65	64	63	62	61	60	59	58	57	56	55	54	53	52	51	50	49	48	47	46	45	44	43	42	41	40	39	38	37	36	35	34	33	32	31	30	29	28	27	26	25	24	23	22	21	20	19	18	17	16	15	14	13	12	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0
100	99	98	97	96	95	94	93	92	91	90	89	88	87	86	85	84	83	82	81	80	79	78	77	76	75	74	73	72	71	70	69	68	67	66	65	64	63	62	61	60	59	58	57	56	55	54	53	52	51	50	49	48	47	46	45	44	43	42	41	40	39	38	37	36	35	34	33	32	31	30	29	28	27	26	25	24	23	22	21	20	19	18	17	16	15	14	13	12	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0
100	99	98	97	96	95	94	93	92	91	90	89	88	87	86	85	84	83	82	81	80	79	78	77	76	75	74	73	72	71	70	69	68	67	66	65	64	63	62	61	60	59	58	57	56	55	54	53	52	51	50	49	48	47	46	45	44	43	42	41	40	39	38	37	36	35	34	33	32	31	30	29	28	27	26	25	24	23	22	21	20	19	18	17	16	15	14	13	12	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0
100	99	98	97	96	95	94	93	92	91	90	89	88	87	86	85	84	83	82	81	80	79	78	77	76	75	74	73	72	71	70	69	68	67	66	65	64	63	62	61	60	59	58	57	56	55	54	53	52	51	50	49	48	47	46	45	44	43	42	41	40	39	38	37	36	35	34	33	32	31	30	29	28	27	26	25	24	23	22	21	20	19	18	17	16	15	14	13	12	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0
100	99	98	97	96	95	94	93	92	91	90	89	88	87	86	85	84	83	82	81	80	79	78	77	76	75	74	73	72	71	70	69	68	67	66	65	64	63	62	61	60	59	58	57	56	55	54	53	52	51	50	49	48	47	46	45	44	43	42	41	40	39	38	37	36	35	34	33	32	31	30	29	28	27	26	25	24	23	22	21	20	19	18	17	16	15	14	13	12	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0
100	99	98	97	96	95	94	93	92	91	90	89	88	87	86	85	84	83	82	81	80	79	78	77	76	75	74	73	72	71	70	69	68	67	66	65	64	63	62	61	60	59	58	57	56	55	54	53	52	51	50	49	48	47	46	45	44	43	42	41	40	39	38	37	36	35	34	33	32	31	30	29	28	27	26	25	24	23	22	21	20	19	18	17	16	15	14	13	12	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0
100	99	98	97	96	95	94	93	92	91	90	89	88	87	86	85	84	83	82	81	80	79	78	77	76	75	74	73	72	71	70	69	68	67	66	65	64	63	62	61	60	59	58	57	56	55	54	53	52	51	50	49	48	47	46	45	44	43	42	41	40	39	38	37	36	35	34	33	32	31	30	29	28	27	26	25	24	23	22	21	20	19	18	17	16	15	14	13	12	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0
100	99	98	97	96	95	94	93	92	91	90	89	88	87	86	85	84	83	82	81	80	79	78	77	76	75	74	73	72	71	70	69	68	67	66	65	64	63	62	61	60	59	58	57	56	55	54	53	52	51	50	49	48	47	46	45	44	43	42	41	40	39	38	37	36	35	34	33	32	31	30	29	28	27	26	25	24	23	22	21	20	19	18	17	16	15	14	13	12	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0
100	99	98	97	96	95	94	93	92	91	90	89	88	87	86	85	84	83	82	81	80	79	78	77	76	75	74	73	72	71	70	69	68	67	66	65	64	63	62	61	60	59	58	57	56	55	54	53	52	51	50	49	48	47	46	45	44	43	42	41	40	39	38	37	36	35	34	33	32	31	30	29	28	27	26	25	24	23	22	21	20	19	18	17	16	15	14	13	12	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0
100	99	98	97	96	95	94	93	92	91	90	89	88	87	86	85	84	83	82	81	80	79	78	77	76	75	74	73	72	71	70	69	68	67	66	65	64	63	62	61	60	59	58	57	56	55	54	53	52	51	50	49	48	47	46	45	44	43	42	41	40	39	38	37	36	35	34	33	32	31	30	29	28	27	26	25	24	23	22	21	20	19	18	17	16	15	14	13	12	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0
100	99	98	97	96	95	94	93	92	91	90	89	88	87	86	85	84	83	82	81	80	79	78	77	76	75	74	73	72	71	70	69	68	67	66	65	64	63	62	61	60	59	58	57	56	55	54	53	52	51	50	49	48	47	46	45	44	43	42	41	40	39	38	37	36	35	34	33	32	31	30	29	28	27	26	25	24	23	22	21	20	19	18	17	16	15	14	13	12	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0
100	99	98	97	96	95	94	93	92	91	90	89	88	87	86	85	84	83	82	81	80	79	78	77	76	75	74	73	72	71	70	69	68	67	66	65	64	63	62	61	60	59	58	57	56	55	54	53	52	51	50	49	48	47	46	45	44	43	42	41	40	39	38	37	36	35	34	33	32	31	30	29	28	27	26	25	24	23	22	21	20	19	18	17	16	15	14	13	12	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0
100	99	98	97	96	95	94	93	92	91	90	89	88	87	86	85	84	83	82	81	80	79	78	77	76	75	74	73	72	71	70	69	68	67	66	65	64	63	62	61	60	59	58	57	56	55	54	53	52	51	50	49	48	47	46	45	44	43	42	41	40	39	38	37	36	35	34	33	32	31	30	29	28	27	26	25	24	23	22	21	20	19	18	17	16	15	14	13	12	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0
100	99	98	97	96	95	94	93	92	91	90	89	88	87	86	85	84	83	82	81	80	79	78	77	76	75	74	73	72	71	70	69	68	67	66	65	64	63	62	61	60	59	58	57	56	55	54	53	52	51	50	49	48	47	46	45	44	43	42	41	40	39	38	37	36	35	34	33	32	31	30	29	28	27	26	25	24	23	22	21	20	19	18	17	16	15	14	13	12	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0
100	99	98	97	96	95	94	93	92	91	90	89	88	87	86	85	84	83	82	81	80	79	78	77	76	75	74	73	72	71	70	69	68	67	66	65	64	63	62	61	60	59	58	57	56	55	54	53	52	51	50	49	48	47	46	45	44	43	42	41	40	39	38	37	36	35	34	33	32	31	30	29	28	27	26	25	24	23	22	21	20	19	18	17	16	15	14	13	12	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0
100	99	98	97	96	95	94	93	92	91	90	89	88	87	86	85	84	83	82	81	80	79	78	77	76	75	74	73	72	71	70	69	68	67	66	65	64	63	62	61	60	59	58	57	56	55	54	53	52	51	50	49	48	47	46	45	44	43	42	41	40	39	38	37	36	35	34</																																		

ANNEXE III
Description des modules d'ASPEN PLUS

DESCRIPTION DES MODULES D'ASPEN PLUS

FLASH2 :	Ballon de détente à deux sorties	Ce module détermine les conditions thermiques et l'équilibre des phases pour les courants de sorties (1 courant liquide et 1 courant vapeur)
HEATX :	Échangeur de chaleur	Ce module effectue un bilan thermique entre deux courants et détermine les conditions de sortie des courants.
MHEATX:	Échangeur à courant multiples	Ce module est équivalent au HEATX, cependant il peut y avoir plus que deux courants.
RSTOIC:	Réacteur stœchiométrique	Ce module détermine les conditions de sortie d'un réacteur dont la stœchiométrie des réactions connue, ainsi que la conversion. Il permet aussi de transférer un composé d'un type de courant à un autre (MIXED/CISOLID/NCSOLID).
SEP :	Séparateur	Ce module calcule les conditions de sortie de plusieurs courants lorsqu'ils sont séparés. Le calcul s'effectue à l'aide de coefficients de séparations spécifiés par l'utilisateur.

SWASH : Laveur de solides

Ce module calcul la concentration de sortie d'un courant contenant des solides lorsqu'il est "lavé" à l'aide d'un courant propre. Le calcul requiert le rapport massique du liquide sur les solides.

ANNEXE IV

Fichier INPUT du logiciel ASPEN PLUS

```

;
;Input Summary created by ASPEN PLUS Rel. 9.1-3 on 13:33:34 Thu Nov 30,
1995
;Directory /home/dimitri/aspensimulations/simul.proc.caust Filename
caust.inp
;

```

TITLE 'Simulation of the Causticizing Process'

IN-UNITS SI

DEF-STREAMS MIXCISLD ALL

DATABANKS ASPENPCD / AQUEOUS / SOLIDS / INORGANIC / &
COMBUST / PURECOMP

PROP-SOURCES ASPENPCD / AQUEOUS / SOLIDS / INORGANIC / &
COMBUST / PURECOMP

COMPONENTS

```

H2O H2O H2O /
K+ K+ K+ /
CA++ CA+2 CA++ /
CAOH+ CAOH+ CAOH+ /
NA+ NA+ NA+ /
OH- OH- OH- /
CO3-- CO3-2 CO3-- /
SO4-- SO4-2 SO4-- /
HS- HS- HS- /
CL- CL- CL- /
S2O3-- S2O3-2 S2O3-- /
SO3-- SO3-2 SO3-- /
O2 O2 O2 /
N2 N2 N2 /
CO2 CO2 CO2 /
C12H10 C12H10 C12H10 /
C12H26 C12H26 C12H26 /
CAO CAO CAO /
CACO3 CACO3-1 CACO3 /
"CA(OH)2" "CA(OH)2" "CA(OH)2" /
INERTS SiO2 INERTS /
ING-LOSS C ING-LOSS /
"CACO3(S)" CACO3-1 "CACO3(S)" /
"CA(OH)2S" "CA(OH)2" "CA(OH)2S" /
"CA(OH)2M" "CA(OH)2" "CA(OH)2M"

```

HENRY-COMPS GLOBAL CO2 O2 N2

CHEMISTRY GLOBAL

DISS "CA(OH)2M" CAOH+ 1 / OH- 1
 STOIC 1 CAOH+ -1 / CA++ 1 / OH- 1
 SALT "CA(OH)2S" CAOH+ 1 / OH- 1
 SALT "CACO3(S)" CA++ 1 / CO3-- 1

FLOWSHEET

BLOCK GL-CLRF IN=4 S8 OUT=S1 S9
 BLOCK GRIT-SEP IN=S3 OUT=13 S4
 BLOCK MUD-WSH IN=17 S6 75 OUT=31 S5
 BLOCK DRG-WSH IN=S9 7 OUT=8 S8
 BLOCK SLAKER IN=9 11 OUT=S2
 BLOCK KILN IN=76 77 AIR FUEL OUT=11A
 BLOCK GL-HTR IN=S1 OUT=9
 BLOCK VENT IN=S4 OUT=STM1 16
 BLOCK REJETS IN=31 S11 OUT=2 78
 BLOCK WL-CLRF IN=16 S10 OUT=17 32
 BLOCK MUD-FLTR IN=S5 S7 OUT=76 S6
 BLOCK B17 IN=29 30 OUT=S7
 BLOCK SCRUBBER IN=11A 73B OUT=75 74 GAS 11
 BLOCK CHGSTRM IN=S2 OUT=S3

PROPERTIES ELECNRTL HENRY-COMPS=GLOBAL CHEMISTRY=GLOBAL &
 TRUE-COMPS=YES

PROP-DATA U-DHFORM

IN-UNITS SI MOLE-ENTHALP='KCAL/MOL'
 PROP-LIST DHFORM / DGFORM
 PVAL "CA(OH)2M" -235.68 / -214.76
 PVAL "CA(OH)2S" -235.68 / -214.76

PROP-DATA HENRY-1

IN-UNITS SI
 PROP-LIST HENRY
 BPVAL CO2 H2O 170.7126 -8477.711 -21.95743 5.78075E-3 &
 273.0000 500.0000
 BPVAL O2 H2O 155.9210 -7775.060 -18.39740 -9.4435E-3 &
 274.0000 348.0000
 BPVAL N2 H2O 176.5070 -8432.770 -21.55800 -8.4362E-3 &
 273.0000 346.0000
 BPVAL O2 C12H26 24.02200 -1850.200 0.0 0.0 298.1500 &
 313.1500
 BPVAL N2 C12H26 23.72550 -1639.600 0.0 0.0 298.1500 &
 313.1500
 BPVAL CO2 C12H26 11.96120 -589.3900 1.035400 0.0 283.1500 &
 323.1500

PROP-DATA NRTL-1

IN-UNITS SI
 PROP-LIST NRTL

```

BPVAL H2O CO2 10.06400 -3268.135 .2000000 0.0 0.0 0.0 &
      273.1500 473.1500
BPVAL CO2 H2O 10.06400 -3268.135 .2000000 0.0 0.0 0.0 &
      273.1500 473.1500

```

PROP-DATA VLCLK-1

```

IN-UNITS SI MOLE-VOLUME='CC/MOL'
PROP-LIST VLCLK
BPVAL K+ OH- 1.373720 52.13633
BPVAL NA+ OH- -13.79420 72.92090
BPVAL NA+ SO4-- 8.675526 123.2671
BPVAL NA+ CL- 15.14218 25.28718
BPVAL NA+ CO3-- -3.042 89.7117
BPVAL NA+ HS- -8.182115 47.53178
BPVAL NA+ S2O3-- 16.2633 157.3581

```

PROP-DATA GMELCC-1

```

IN-UNITS SI
PROP-LIST GMELCC
PPVAL H2O ( K+ OH- ) 7.840673
PPVAL ( K+ OH- ) H2O -4.258696
PPVAL H2O ( K+ CO3-- ) .7833727
PPVAL ( K+ CO3-- ) H2O .6027880
PPVAL H2O ( K+ CL- ) 8.288000
PPVAL ( K+ CL- ) H2O -4.168000
PPVAL H2O ( CA++ CL- ) 10.47200
PPVAL ( CA++ CL- ) H2O -5.060000
PPVAL H2O ( NA+ OH- ) 6.738000
PPVAL ( NA+ OH- ) H2O -3.771221
PPVAL H2O ( NA+ CO3-- ) -4.833000
PPVAL ( NA+ CO3-- ) H2O .9770000
PPVAL H2O ( NA+ SO4-- ) 7.689221
PPVAL ( NA+ SO4-- ) H2O -4.284786
PPVAL H2O ( NA+ CL- ) 5.980196
PPVAL ( NA+ CL- ) H2O -3.789168
PPVAL H2O ( NA+ SO3-- ) 12.12477
PPVAL ( NA+ SO3-- ) H2O -5.733490
PPVAL ( K+ CL- ) ( NA+ CL- ) -1.023000
PPVAL ( NA+ CL- ) ( K+ CL- ) 1.360000
PPVAL ( NA+ CL- ) CO2 2.879981
PPVAL CO2 ( NA+ CL- ) 11.67418
PPVAL H2O ( NA+ HS- ) 8.045
PPVAL ( NA+ HS- ) H2O -4.072
PPVAL H2O ( NA+ S2O3-- ) 8.510
PPVAL ( NA+ S2O3-- ) H2O -4.705
PPVAL ( NA+ CO3-- ) ( NA+ CL- ) 0.19251320
PPVAL ( NA+ CL- ) ( NA+ CO3-- ) 1.243724
PPVAL ( NA+ S2O3-- ) ( NA+ CL- ) -2.950485
PPVAL ( NA+ CL- ) ( NA+ S2O3-- ) -1.517495
PPVAL ( NA+ CO3-- ) ( NA+ OH- ) 3.2342

```



```

PPVAL ( NA+ OH- ) ( NA+ CO3-- ) 4.6515
PPVAL ( NA+ S2O3-- ) ( NA+ CO3-- ) -1.350074
PPVAL ( NA+ CO3-- ) ( NA+ S2O3-- ) -3.087204
PPVAL ( NA+ HS- ) ( NA+ CO3-- ) 5.9028
PPVAL ( NA+ CO3-- ) ( NA+ HS- ) -1.4354
PPVAL ( NA+ HS- ) ( NA+ SO4-- ) 1.866819
PPVAL ( NA+ SO4-- ) ( NA+ HS- ) -0.738731
PPVAL ( NA+ CO3-- ) ( NA+ SO4-- ) 9.8182
PPVAL ( NA+ SO4-- ) ( NA+ CO3-- ) -4.82270
PPVAL ( NA+ SO4-- ) ( NA+ S2O3-- ) -14.6111
PPVAL ( NA+ S2O3-- ) ( NA+ SO4-- ) 33.7006

```

PROP-DATA GMELCD-1

IN-UNITS SI

PROP-LIST GMELCD

```

PPVAL H2O ( K+ OH- ) 773.3601
PPVAL ( K+ OH- ) H2O -305.6509
PPVAL H2O ( K+ CO3-- ) 0.0
PPVAL ( K+ CO3-- ) H2O -1173.117
PPVAL H2O ( K+ CL- ) 0.0
PPVAL ( K+ CL- ) H2O -4.700000
PPVAL H2O ( NA+ OH- ) 1420.242
PPVAL ( NA+ OH- ) H2O -471.8202
PPVAL H2O ( NA+ CO3-- ) 4018.400
PPVAL ( NA+ CO3-- ) H2O -1547.000
PPVAL H2O ( NA+ SO4-- ) 565.5983
PPVAL ( NA+ SO4-- ) H2O -56.83768
PPVAL H2O ( NA+ CL- ) 841.5181
PPVAL ( NA+ CL- ) H2O -216.3646
PPVAL ( K+ CL- ) ( NA+ CL- ) 331.4000
PPVAL ( NA+ CL- ) ( K+ CL- ) -440.5000
PPVAL ( NA+ CL- ) CO2 1558.967
PPVAL CO2 ( NA+ CL- ) -2251.456
PPVAL ( NA+ SO4-- ) ( NA+ S2O3-- ) 4074.8
PPVAL ( NA+ S2O3-- ) ( NA+ SO4-- ) -12381
PPVAL ( NA+ CO3-- ) ( NA+ OH- ) -1090.80
PPVAL ( NA+ OH- ) ( NA+ CO3-- ) 0.0
PPVAL ( NA+ CO3-- ) ( NA+ SO4-- ) -3757.10
PPVAL ( NA+ SO4-- ) ( NA+ CO3-- ) 1134.10

```

PROP-DATA GMELCE-1

IN-UNITS SI

PROP-LIST GMELCE

```

PPVAL H2O ( K+ OH- ) -5.852382
PPVAL ( K+ OH- ) H2O 4.754130
PPVAL H2O ( NA+ OH- ) 3.013932
PPVAL ( NA+ OH- ) H2O 2.136557
PPVAL H2O ( NA+ CO3-- ) 88.56000
PPVAL ( NA+ CO3-- ) H2O -32.40000
PPVAL H2O ( NA+ SO4-- ) -14.08276

```

```

PPVAL ( NA+ SO4-- ) H2O 8.547499
PPVAL H2O ( NA+ CL- ) 7.433500
PPVAL ( NA+ CL- ) H2O -1.100418
PPVAL ( NA+ CL- ) CO2 21.13943
PPVAL CO2 ( NA+ CL- ) 16.77602
PPVAL ( NA+ SO4-- ) ( NA+ S2O3-- ) 50.7611
PPVAL ( NA+ S2O3-- ) ( NA+ SO4-- ) -124.2469
PPVAL ( NA+ CO3-- ) ( NA+ SO4-- ) -37.2471
PPVAL ( NA+ SO4-- ) ( NA+ CO3-- ) 20.8570

```

PROP-DATA GMELCN-1

IN-UNITS SI

PROP-LIST GMELCN

```

PPVAL H2O ( NA+ OH- ) .2000000
PPVAL H2O ( NA+ CO3-- ) .2000000
PPVAL H2O ( NA+ SO4-- ) .2000000
PPVAL H2O ( NA+ CL- ) .2000000
PPVAL ( NA+ CL- ) CO2 .2000000
PPVAL H2O ( NA+ HS- ) .2000000
PPVAL H2O ( NA+ S2O3-- ) .2000000
PPVAL H2O ( NA+ SO3-- ) .2000000
PPVAL H2O ( K+ OH- ) .2000000
PPVAL H2O ( K+ CO3-- ) .2000000
PPVAL H2O ( K+ HS- ) .2000000

```

PROP-SET SODIUM MASSFLMX SUBSTREAM=MIXED PHASE=L BASIS=DRY

PROP-SET SOLIDS MASSFLMX SUBSTREAM=CISOLID

PROP-SET WATER MASSFLOW SUBSTREAM=MIXED COMPS=H2O PHASE=L

STREAM 4

```

SUBSTREAM MIXED TEMP=82 <C> PRES=1 <ATM>
MASS-FLOW H2O 3975 / NA+ 302.6 / OH- 22.655 / CO3-- &
280.61 / SO4-- 16.367 / HS- 62.601 / CL- 5.703 / &
S2O3-- 2.696 / SO3-- 1.080
SUBSTREAM CISOLID TEMP=82 <C> PRES=1 <ATM>
MASS-FLOW CACO3 3.3

```

STREAM 7

```

SUBSTREAM MIXED TEMP=70 <C> PRES=1 <ATM>
MASS-FLOW H2O 24.5

```

STREAM 8

STREAM 11

```

SUBSTREAM CISOLID TEMP=75 <C> PRES=1 <ATM>
MASS-FLOW CAO 202.1 / CACO3 2.3 / INERTS 20

```

STREAM 11A

STREAM 13

STREAM 16

STREAM 29

SUBSTREAM MIXED TEMP=70 <C> PRES=1 <ATM>
MASS-FLOW H2O 512.5

STREAM 30

SUBSTREAM MIXED TEMP=70 <C> PRES=1 <ATM>
MASS-FLOW H2O 538

STREAM 31

STREAM 73B

SUBSTREAM MIXED TEMP=70 <C> PRES=1 <ATM>
MASS-FLOW H2O 4832
SUBSTREAM CISOLID TEMP=70 <C> PRES=1 <ATM>

STREAM 75

STREAM 76

STREAM 77

SUBSTREAM CISOLID TEMP=70 <C> PRES=1 <ATM>
MASS-FLOW CACO3 16.5 / INERTS 0.6

STREAM AIR

SUBSTREAM MIXED TEMP=25 <C> PRES=1 <ATM> MASS-FLOW=500
MOLE-FRAC O2 0.21 / N2 0.79

STREAM FUEL

SUBSTREAM MIXED TEMP=25 <C> PRES=1 <ATM> MASS-FLOW=27.72
MASS-FRAC C12H10 0.3 / C12H26 0.7

STREAM GAS

STREAM S5

SUBSTREAM MIXED TEMP=78 <C> PRES=1 <ATM>
MASS-FLOW H2O 539 / NA+ 5.5 / OH- 2.66 / CO3-- 1.18 / &
SO4-- 0.3 / HS- 1.15 / CL- 0.11 / S2O3-- 0.02
SUBSTREAM CISOLID TEMP=78 <C> PRES=1 <ATM>
MASS-FLOW CACO3 381 / INERTS 20

STREAM S6

SUBSTREAM MIXED TEMP=75 <C> PRES=1 <ATM>
MASS-FLOW H2O 1000

STREAM S9

STREAM S10

SUBSTREAM MIXED TEMP=70 <C> PRES=1 <ATM>
 MASS-FLOW H2O 1E-10

STREAM S11

SUBSTREAM MIXED TEMP=70 <C> PRES=1 <ATM>
 MASS-FLOW H2O 1E-10

STREAM STM1

BLOCK B17 MIXER

BLOCK DRG-WSH SEP

FRAC STREAM=8 SUBSTREAM=MIXED COMPS=H2O K+ CA++ CAOH+ &
 NA+ OH- CO3-- SO4-- HS- CL- S2O3-- SO3-- O2 N2 CO2 &
 C12H10 C12H26 CAO CACO3 "CA(OH)2" INERTS ING-LOSS &
 FRACS=0.0434 0.0434 0.0434 0.0434 0.0434 0.0434 0.0434 &
 0.0434 0.0434 0.0434 0.0434 0.0434 1 1 1 1 1 1 1 &
 1 1 1
 FRAC STREAM=8 SUBSTREAM=CISOLID COMPS=CAO CACO3 "CA(OH)2" &
 INERTS ING-LOSS FRACS=0.9 0.9 0.9 0.9 0.9

BLOCK GL-CLRF SEP

FRAC STREAM=S9 SUBSTREAM=MIXED COMPS=H2O K+ CA++ CAOH+ &
 NA+ OH- CO3-- SO4-- HS- CL- S2O3-- SO3-- O2 N2 CO2 &
 C12H10 C12H26 CAO CACO3 "CA(OH)2" INERTS ING-LOSS &
 "CACO3(S)" "CA(OH)2S" "CA(OH)2M" FRACS=0.02 0.02 0.02 &
 0.02 0.02 0.02 0.02 0.02 0.02 0.02 0.02 0.02 0 0 0 &
 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
 FRAC STREAM=S9 SUBSTREAM=CISOLID COMPS=CAO CACO3 &
 "CA(OH)2" INERTS ING-LOSS "CACO3(S)" "CA(OH)2S" FRACS=1 &
 1 1 1 1 1 1

BLOCK GRIT-SEP SEP

FRAC STREAM=13 SUBSTREAM=MIXED COMPS=H2O K+ CA++ CAOH+ &
 NA+ OH- CO3-- SO4-- HS- CL- S2O3-- SO3-- O2 N2 CO2 &
 C12H10 C12H26 CAO CACO3 "CA(OH)2" INERTS ING-LOSS &
 "CACO3(S)" "CA(OH)2S" "CA(OH)2M" FRACS=0.005 0.005 &
 0.005 0.005 0.005 0.005 0.005 0.005 0.005 0.005 0.005 &
 0.005 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
 FRAC STREAM=13 SUBSTREAM=CISOLID COMPS=CAO CACO3 &
 "CA(OH)2" INERTS ING-LOSS "CACO3(S)" "CA(OH)2S" FRACS= &
 0.006 0.006 0.006 0.006 0.006 0.006 0.006

BLOCK MUD-WSH SEP

FRAC STREAM=S5 SUBSTREAM=MIXED COMPS=H2O K+ CA++ CAOH+ &
 NA+ OH- CO3-- SO4-- HS- CL- S2O3-- SO3-- O2 N2 CO2 &
 C12H10 C12H26 CAO CACO3 "CA(OH)2" INERTS ING-LOSS &
 "CACO3(S)" "CA(OH)2S" "CA(OH)2M" FRACS=0.092 0.092 &
 0.092 0.092 0.092 0.092 0.092 0.092 0.092 0.092 0.092 &

```

0.092 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1
FRAC STREAM=S5 SUBSTREAM=CISOLID COMPS=CAO CACO3 &
"CA(OH)2" INERTS ING-LOSS "CACO3(S)" "CA(OH)2S" FRACS= &
0.992 0.992 0.992 0.992 0.992 0.992 0.992 0.992

```

BLOCK SCRUBBER SEP

```

FRAC STREAM=75 SUBSTREAM=MIXED COMPS=H2O K+ CA++ CAO+ &
NA+ OH- CO3-- SO4-- HS- CL- S2O3-- SO3-- O2 N2 CO2 &
C12H10 C12H26 CAO CACO3 "CA(OH)2" INERTS ING-LOSS &
"CACO3(S)" "CA(OH)2S" "CA(OH)2M" FRACS=0.659 0.659 &
0.659 0.659 0.659 0.659 0.659 0.659 0.659 0.659 0.659 &
0.659 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
FRAC STREAM=75 SUBSTREAM=CISOLID COMPS=CAO CACO3 &
"CA(OH)2" INERTS ING-LOSS "CACO3(S)" "CA(OH)2S" FRACS=0 &
0.646 1 0.059 1 1 1
FRAC STREAM=GAS SUBSTREAM=MIXED COMPS=H2O K+ CA++ CAO+ &
NA+ OH- CO3-- SO4-- HS- CL- S2O3-- SO3-- O2 N2 CO2 &
C12H10 C12H26 CAO CACO3 "CA(OH)2" INERTS ING-LOSS &
"CACO3(S)" "CA(OH)2S" "CA(OH)2M" FRACS=0.04505 0 0 0 &
0 0 0 0 0 0 0 0 1 1 1 1 1 0 0 0 0 0 0 0 0
FRAC STREAM=GAS SUBSTREAM=CISOLID COMPS=CAO CACO3 &
"CA(OH)2" INERTS ING-LOSS "CACO3(S)" "CA(OH)2S" FRACS=0 &
0 0 0 0 0 0
FRAC STREAM=11 SUBSTREAM=MIXED COMPS=H2O K+ CA++ CAO+ &
NA+ OH- CO3-- SO4-- HS- CL- S2O3-- SO3-- O2 N2 CO2 &
C12H10 C12H26 CAO CACO3 "CA(OH)2" INERTS ING-LOSS &
"CACO3(S)" "CA(OH)2S" "CA(OH)2M" FRACS=0 0 0 0 0 0 &
0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
FRAC STREAM=11 SUBSTREAM=CISOLID COMPS=CAO CACO3 &
"CA(OH)2" INERTS ING-LOSS "CACO3(S)" "CA(OH)2S" FRACS=1 &
0.062 0 0.913 0 0 0
FLASH-SPECS 75 NPHASE=1 PHASE=L
FLASH-SPECS GAS TEMP=347 PRES=101325
FLASH-SPECS 11 NPHASE=1 PHASE=L

```

BLOCK GL-HTR HEATER

```

PARAM PRES=1 <ATM> DELT=7 <C>

```

BLOCK VENT FLASH2

```

PARAM PRES=1.2 <ATM> DUTY=0

```

BLOCK CHGSTRM RSTOIC

```

PARAM PRES=1 <ATM> DUTY=0
STOIC 1 MIXED "CACO3(S)" -1 / CISOLID CACO3 1
STOIC 2 MIXED "CA(OH)2S" -1 / CISOLID "CA(OH)2" 1
CONV 1 MIXED "CACO3(S)" 1
CONV 2 MIXED "CA(OH)2S" 1

```

BLOCK KILN RSTOIC

```

PARAM TEMP=165 <C> PRES=1 <ATM>

```

```

STOIC 1 CISOLID CACO3 -1 / CAO 1 / MIXED CO2 1
STOIC 2 CISOLID "CA(OH)2" -1 / CAO 1 / MIXED H2O 1
STOIC 3 MIXED C12H10 -1 / O2 -14.5 / CO2 12 / H2O 5
STOIC 4 MIXED C12H26 -1 / O2 -18.5 / CO2 12 / H2O 13
CONV 1 CISOLID CACO3 0.907
CONV 2 CISOLID "CA(OH)2" 1
CONV 3 MIXED C12H10 1
CONV 4 MIXED C12H26 1

```

BLOCK SLAKER RSTOIC

```
PARAM PRES=1 <ATM> DUTY=0 SERIES=NO
```

```
STOIC 1 CISOLID CAO -1 / MIXED H2O -1 / "CA(OH)2M" 1
```

```
CONV 1 CISOLID CAO 1
```

BLOCK MUD-FLTR SWASH

```
PARAM LS-RATIO=0.388
```

BLOCK REJETS SWASH

```
PARAM LS-RATIO=1317.51
```

BLOCK WL-CLRF SWASH

```
PARAM LS-RATIO=1.967
```

CONV-OPTIONS

```
PARAM TEAR-METHOD=WEGSTEIN
```

```
WEGSTEIN MAXIT=100
```

```
STREAM-REPOR NOZEROFLOW NOMOLEFLOW MASSFLOW PROPERTIES=WATER &
SOLIDS SODIUM
```

```

;
;
;
;

```

```

;
;Input Summary created by ASPEN PLUS Rel. 9.1-3 on 17:21:29 Fri Feb 2,
1996
;Directory /home/dimitri/aspen/simulations/kraft Filename
/home/dimitri/aspen/simulations/kraft/evap2.inp
;

```

```

;
;Input Summary with Graphics created by ASPEN PLUS Rel. 9.1-3 on
14:36:58
;Directory /home/dimitri/aspen/simulations/kraft Filename evap.inp
;

```

TITLE 'SIMULATION OF THE MULTIPLE EFFECT EVAPORATOR'

IN-UNITS ENG

DEF-STREAMS CONVEN ALL

RUN-CONTROL MAX-TIME=400.0

DATABANKS ASPENPCD / AQUEOUS / SOLIDS / INORGANIC / &
PURECOMP

PROP-SOURCES ASPENPCD / AQUEOUS / SOLIDS / INORGANIC / &
PURECOMP

COMPONENTS

```

H2O H2O H2O /
NA+ NA+ NA+ /
K+ K+ K+ /
OH- OH- OH- /
CO3-- CO3-2 CO3-- /
SO4-- SO4-2 SO4-- /
HS- HS- HS- /
CL- CL- CL- /
S2O3-- S2O3-2 S2O3-- /
S-- S-2 S-- /
"A.ACETIC" CH3COO- "A.ACETIC" /
"A.FORMIC" CHO2- "A.FORMIC" /
"A.LINOL" C18H32O2 "A.LINOL" /
"A.OLEIC" C18H34O2 "A.OLEIC" /
"A.ABIET" C20H30O2 "A.ABIET" /
METHANOL CH4O METHANOL /
LIGNIN * LIGNIN /
GLUCOSE * GLUCOSE /
NA2CO3HD "NA2CO3.H2O" NA2CO3HD /
NA2CO3S NA2CO3 NA2CO3S /

```

BURKEITE * BURKEITE

CHEMISTRY GLOBAL

IN-UNITS SI

STOIC 1 H2O -1.0 / S-- -1.0 / HS- 1.0 / OH- 1.0

K-STOIC 1 A=15.0 B=.0 C=.0 D=.0

FLOWSHEET

BLOCK IA IN=STEAM1 BL-IB OUT=COND1 BL-IA\$

BLOCK IB IN=STEAM2 BL-II OUT=COND2 BL-IB\$

BLOCK III IN=CDN-II BL-IV VP-IIT OUT=BL-III\$ CDN-III1 &
CDN-III2

BLOCK IV IN=BL-V+VI VP-III CDN-III OUT=BL-IV\$ CDN-IV1 &
CDN-IV2

BLOCK V IN=VP-IV CDN-IV BL-IN2 OUT=BL-V\$ CND-V1 CND-V2

BLOCK VI IN=VP-V CND-V BL-IN1 OUT=BL-VI\$ CND-VI1 CND-VI2

BLOCK F-VI IN=BL-VI\$ OUT=VP-VI BL-VI

BLOCK F-V IN=BL-V\$ OUT=VP-V BL-V

BLOCK F-IV IN=BL-IV\$ OUT=VP-IV BL-IV

BLOCK F-III IN=BL-III\$ OUT=VP-III BL-III

BLOCK F-II IN=BL-II\$ OUT=VP-II BL-II

BLOCK F-IB IN=BL-IB\$ OUT=VP-IB BL-IB

BLOCK F-IA IN=BL-IA\$ OUT=VP-IA BL-IA

BLOCK M-VP-I IN=VP-IA VP-IB OUT=VP-I

BLOCK FLSHTNK IN=BL-IA OUT=VP-FLTNK BL-OUT

BLOCK SEP-BLIN IN=BL-IN OUT=BL-IN2 BL-IN1

BLOCK M-V+VI IN=BL-VI BL-V OUT=BL-V+VI

BLOCK SKIMTANK IN=BL-III OUT=BL-IIIC TALL-OIL

BLOCK M-I IN=COND1 COND2 OUT=COND

BLOCK M-VI IN=CND-VI1 CND-VI2 OUT=CND-OUT

BLOCK M-V IN=CND-V1 CND-V2 OUT=CND-V

BLOCK M-IV IN=CDN-IV1 CDN-IV2 OUT=CDN-IV

BLOCK M-III IN=CDN-III1 CDN-III2 OUT=CDN-III

BLOCK II IN=VP-IT BL-IIIC OUT=CDN-II BL-II\$

BLOCK F-COND IN=COND OUT=VP-I-CND COND-FSH

BLOCK M-COND IN=VP-I VP-I-CND OUT=VP-IT

BLOCK M-VP-II IN=VP-FLTK\$ VP-II OUT=VP-IIT

PROPERTIES ELECNRTL CHEMISTRY=GLOBAL TRUE-COMPS=YES

PROP-REPLACE ELECNRTL ELECNRTL

PROP PHIVMX PHIVMX90

PROP HVMX HVMX90

PROP GVMX GVMX90

PROP SVMX SVMX90

PROP VVMX VVMX90

PROP MUVMX MUVMX06

PROP KVMX KVMX05

PROP PHIV PHIV901

PROP HV HV901

PROP GV GV901
PROP SV SV901
PROP VV VV901
PROP KV KV03

PROP-DATA U-AQFRM
IN-UNITS SI
PROP-LIST DHAQFM / DGAQFM
PVAL LIGNIN -4.50E+08 / -3.60E+08
PVAL GLUCOSE -4.50E+08 / -3.60E+08

PROP-DATA U-CHRG
IN-UNITS ENG
PROP-LIST CHARGE
PVAL LIGNIN -1.0
PVAL GLUCOSE -.650

PROP-DATA U-DHFORM
IN-UNITS SI
PROP-LIST DHFORM
PVAL LIGNIN -1.279550E+09
PVAL GLUCOSE -1.6276660E+09

PROP-DATA U-IONTYP
IN-UNITS ENG
PROP-LIST IONTYP
PVAL LIGNIN 4.0
PVAL GLUCOSE 4.0

PROP-DATA U-MW
IN-UNITS SI
PROP-LIST MW
PVAL BURKEITE 390.0630
PVAL LIGNIN 135.1940
PVAL GLUCOSE 180.1580

PROP-DATA U-RADIUS
IN-UNITS SI
PROP-LIST RADIUS
PVAL NA+ 3.0E-10
PVAL K+ 3.0E-10
PVAL OH- 3.0E-10
PVAL CO3-- 3.0E-10
PVAL SO4-- 3.0E-10
PVAL HS- 3.0E-10
PVAL CL- 3.0E-10
PVAL S2O3-- 3.0E-10

PROP-DATA U-S025C
IN-UNITS SI

PROP-LIST S025C
 PVAL LIGNIN 100000.0
 PVAL GLUCOSE 90000.0

PROP-DATA U-CPAQ0
 IN-UNITS SI
 PROP-LIST CPAQ0
 PVAL LIGNIN .0 2679.990 -2.7057180 .0 .0 .0 .0 1000.0

PROP-DATA U-CPDIEC
 IN-UNITS SI
 PROP-LIST CPDIEC
 PVAL "A.LINOL" 2.60 .0 298.150
 PVAL "A.OLEIC" 2.60 .0 298.150
 PVAL "A.ABIET" 2.60 .0 298.150

PROP-DATA U-CPVSPL
 IN-UNITS SI MOLE-HEAT-CA='CAL/MOL-K'
 PROP-LIST CPSP01
 PVAL BURKEITE 30.0 .0 .0 .0 .0 .0 .0 1000.0

PROP-DATA U-CPVSPL
 IN-UNITS SI MOLE-VOLUME='CC/MOL'
 PROP-LIST VSPOLY
 PVAL BURKEITE 150.0 .0 .0 .0 .0 .0 .0 1000.0

PROP-DATA U-CPVSPL
 IN-UNITS SI
 PROP-LIST PLXANT
 PVAL BURKEITE -1.0E+20 .0 .0 .0 .0 .0 .0 .0 1000.0

PROP-DATA U-PLXANT
 IN-UNITS SI
 PROP-LIST PLXANT
 PVAL LIGNIN -1.0E+20 .0 .0 .0 .0 .0 .0 .0 1000.0
 PVAL GLUCOSE -1.0E+20 .0 .0 .0 .0 .0 .0 .0 1000.0

PROP-DATA NRTL-1
 IN-UNITS ENG
 PROP-LIST NRTL
 BPVAL H2O METHANOL 4.82410 -2393.1780 .30 .0 .0 .0 &
 76.9820 370.940
 BPVAL METHANOL H2O -2.6260 1491.0970 .30 .0 .0 .0 &
 76.9820 370.940

PROP-DATA VLCLK-1
 IN-UNITS SI
 PROP-LIST VLCLK
 BPVAL NA+ OH- -.01379420 .07292090
 BPVAL NA+ SO4-- .008675530 .12326710

BPVAL NA+ CL- .01514210 .02528710
 BPVAL K+ OH- .001373720 .05213630
 BPVAL NA+ CO3-- -.0030420 .08971170
 BPVAL NA+ HS- -.0081821150 .047531780
 BPVAL NA+ S2O3-- .01626330 .15735810
 BPVAL NA+ LIGNIN .0353270 .129430

PROP-DATA GMELCC-1

IN-UNITS SI

PROP-LIST GMELCC

PPVAL H2O (NA+ OH-) 6.7380
 PPVAL (NA+ OH-) H2O -3.7712210
 PPVAL H2O (NA+ CO3--) -4.8330
 PPVAL (NA+ CO3--) H2O .9770
 PPVAL H2O (NA+ SO4--) 7.6892210
 PPVAL (NA+ SO4--) H2O -4.2847860
 PPVAL H2O (NA+ CL-) 5.9801960
 PPVAL (NA+ CL-) H2O -3.7891680
 PPVAL H2O (K+ OH-) 7.8406730
 PPVAL (K+ OH-) H2O -4.2586960
 PPVAL H2O (K+ CO3--) .78337270
 PPVAL (K+ CO3--) H2O .6027880
 PPVAL H2O (K+ CL-) 8.2880
 PPVAL (K+ CL-) H2O -4.1680
 PPVAL (NA+ CL-) (K+ CL-) 1.360
 PPVAL (K+ CL-) (NA+ CL-) -1.0230
 PPVAL H2O (NA+ S2O3--) 8.510
 PPVAL (NA+ S2O3--) H2O -4.7050
 PPVAL H2O (NA+ HS-) 8.0450
 PPVAL (NA+ HS-) H2O -4.0720
 PPVAL (NA+ CO3--) (NA+ CL-) .19251320
 PPVAL (NA+ CL-) (NA+ CO3--) 1.2437240
 PPVAL (NA+ S2O3--) (NA+ CL-) -2.9504850
 PPVAL (NA+ CL-) (NA+ S2O3--) -1.5174950
 PPVAL (NA+ CO3--) (NA+ OH-) 3.23420
 PPVAL (NA+ OH-) (NA+ CO3--) 4.65150
 PPVAL (NA+ S2O3--) (NA+ CO3--) -1.3500740
 PPVAL (NA+ CO3--) (NA+ S2O3--) -3.0872040
 PPVAL (NA+ HS-) (NA+ CO3--) 5.90280
 PPVAL (NA+ CO3--) (NA+ HS-) -1.43540
 PPVAL (NA+ SO4--) (NA+ HS-) -.7387310
 PPVAL (NA+ HS-) (NA+ SO4--) 1.8668190
 PPVAL (NA+ CO3--) (NA+ SO4--) 9.81820
 PPVAL (NA+ SO4--) (NA+ CO3--) -4.82270
 PPVAL (NA+ SO4--) (NA+ S2O3--) -14.6110
 PPVAL (NA+ S2O3--) (NA+ SO4--) 33.70060
 PPVAL (NA+ SO4--) (NA+ CL-) -3.4079030
 PPVAL (NA+ CL-) (NA+ SO4--) -11.275090
 PPVAL (NA+ OH-) (NA+ SO4--) 63.100510
 PPVAL (NA+ SO4--) (NA+ OH-) -2.7930

PPVAL (NA+ OH-) (NA+ CL-) 30.582390
 PPVAL (NA+ CL-) (NA+ OH-) 2.2760320
 PPVAL H2O (NA+ GLUCOSE) 8.0450
 PPVAL (NA+ GLUCOSE) H2O -4.0720
 PPVAL H2O (NA+ LIGNIN) 6.230
 PPVAL (NA+ LIGNIN) H2O -4.990

PROP-DATA GMELCD-1

IN-UNITS SI

PROP-LIST GMELCD

PPVAL H2O (NA+ OH-) 1420.2420
 PPVAL (NA+ OH-) H2O -471.82020
 PPVAL H2O (NA+ CO3--) 4018.40
 PPVAL (NA+ CO3--) H2O -1547.0
 PPVAL H2O (NA+ SO4--) 565.59830
 PPVAL (NA+ SO4--) H2O -56.837680
 PPVAL H2O (NA+ CL-) 841.51810
 PPVAL (NA+ CL-) H2O -216.36460
 PPVAL H2O (K+ OH-) 773.36010
 PPVAL (K+ OH-) H2O -305.65090
 PPVAL H2O (K+ CO3--) .0
 PPVAL (K+ CO3--) H2O -1173.1170
 PPVAL H2O (K+ CL-) .0
 PPVAL (K+ CL-) H2O -4.70
 PPVAL (NA+ CL-) (K+ CL-) -440.50
 PPVAL (K+ CL-) (NA+ CL-) 331.40
 PPVAL (NA+ CO3--) (NA+ OH-) -1090.80
 PPVAL (NA+ OH-) (NA+ CO3--) .0
 PPVAL (NA+ CO3--) (NA+ SO4--) -3757.10
 PPVAL (NA+ SO4--) (NA+ CO3--) 1134.10
 PPVAL (NA+ SO4--) (NA+ S2O3--) 4074.80
 PPVAL (NA+ S2O3--) (NA+ SO4--) -1238.10
 PPVAL (NA+ SO4--) (NA+ CL-) 822.2880
 PPVAL (NA+ CL-) (NA+ SO4--) 3604.2570
 PPVAL (NA+ OH-) (NA+ SO4--) -17532.790
 PPVAL (NA+ SO4--) (NA+ OH-) 553.05130
 PPVAL (NA+ OH-) (NA+ CL-) -9202.8040
 PPVAL (NA+ CL-) (NA+ OH-) -1002.6950

PROP-DATA GMELCE-1

IN-UNITS SI

PROP-LIST GMELCE

PPVAL H2O (NA+ OH-) 3.0139320
 PPVAL (NA+ OH-) H2O 2.1365570
 PPVAL H2O (NA+ CO3--) 88.560
 PPVAL (NA+ CO3--) H2O -32.40
 PPVAL H2O (NA+ SO4--) -14.082760
 PPVAL (NA+ SO4--) H2O 8.5474990
 PPVAL H2O (NA+ CL-) 7.43350
 PPVAL (NA+ CL-) H2O -1.1004180

```

PPVAL H2O ( K+ OH- ) -5.8523820
PPVAL ( K+ OH- ) H2O 4.754130
PPVAL ( NA+ CO3-- ) ( NA+ SO4-- ) -37.24710
PPVAL ( NA+ SO4-- ) ( NA+ CO3-- ) 20.8570
PPVAL ( NA+ SO4-- ) ( NA+ S2O3-- ) 50.76110
PPVAL ( NA+ S2O3-- ) ( NA+ SO4-- ) -124.42690
PPVAL ( NA+ SO4-- ) ( NA+ CL- ) 8.8771010
PPVAL ( NA+ CL- ) ( NA+ SO4-- ) 68.421940
PPVAL ( NA+ OH- ) ( NA+ SO4-- ) -250.28630
PPVAL ( NA+ SO4-- ) ( NA+ OH- ) 15.276670
PPVAL ( NA+ OH- ) ( NA+ CL- ) 100.0
PPVAL ( NA+ CL- ) ( NA+ OH- ) 8.9912850

```

PROP-DATA GMELCN-1

```

IN-UNITS SI
PROP-LIST GMELCN
PPVAL H2O ( NA+ OH- ) .20
PPVAL H2O ( NA+ CO3-- ) .20
PPVAL H2O ( NA+ SO4-- ) .20
PPVAL H2O ( NA+ CL- ) .20
PPVAL H2O ( NA+ HS- ) .20
PPVAL H2O ( NA+ S2O3-- ) .20
PPVAL H2O ( K+ OH- ) .20
PPVAL H2O ( K+ CL- ) .20
PPVAL H2O ( K+ CO3-- ) .20
PPVAL H2O ( K+ SO4-- ) .20
PPVAL H2O ( K+ HS- ) .20
PPVAL H2O ( K+ S2O3-- ) .20
PPVAL H2O ( NA+ GLUCOSE ) .20
PPVAL H2O ( NA+ LIGNIN ) .20

```

STREAM BL-IA

STREAM BL-IN

```

SUBSTREAM MIXED TEMP=160.0 PRES=14.6960 MASS-FLOW=333040
MASS-FRAC H2O .860040 / NA+ .02593730 / K+ .00194596 / &
OH- .00151351 / CO3-- .00594967 / SO4-- .00341550 / &
HS- .00176322 / CL- .00090503 / S2O3-- .00484339 / &
"A.ACETIC" .00694984 / "A.FORMIC" .00416991 / &
"A.LINOL" .00185329 / "A.OLEIC" .00185329 / "A.ABIET" &
.00185329 / METHANOL .00138997 / LIGNIN .04503490 / &
GLUCOSE .03057930

```

STREAM CDN-II

```

SUBSTREAM MIXED PRES=24.10 VFRAC=.0
MASS-FLOW H2O 89675.0

```

STREAM CDN-III

```

SUBSTREAM MIXED PRES=15.90 VFRAC=.0
MASS-FLOW H2O 130385.0

```

STREAM CDN-IV
SUBSTREAM MIXED PRES=10.60 VFRAC=.0
MASS-FLOW H2O 163795.0

STREAM CND-V
SUBSTREAM MIXED PRES=6.70 VFRAC=.0
MASS-FLOW H2O 199840.0

STREAM STREAM1
SUBSTREAM MIXED PRES=46.20 VFRAC=1.0
MASS-FLOW H2O 19885.0

STREAM STREAM2
SUBSTREAM MIXED PRES=46.20 VFRAC=1.0
MASS-FLOW H2O 29779.0

STREAM VP-FLTK\$
SUBSTREAM MIXED PRES=15.90 VFRAC=1.0
MASS-FLOW H2O 1405.0

STREAM VP-I
SUBSTREAM MIXED PRES=24.10 VFRAC=1.0
MASS-FLOW H2O 45220.0

STREAM VP-II
SUBSTREAM MIXED PRES=15.90 VFRAC=1.0
MASS-FLOW H2O 43050.0

STREAM VP-III
SUBSTREAM MIXED PRES=10.60 VFRAC=1.0
MASS-FLOW H2O 40170.0

STREAM VP-IV
SUBSTREAM MIXED PRES=6.70 VFRAC=1.0
MASS-FLOW H2O 33410.0

STREAM VP-V
SUBSTREAM MIXED PRES=3.90 VFRAC=1.0
MASS-FLOW H2O 36045.0

BLOCK M-COND MIXER

BLOCK M-I MIXER

BLOCK M-III MIXER

BLOCK M-IV MIXER

BLOCK M-V MIXER

BLOCK M-V+VI MIXER

BLOCK M-VI MIXER

BLOCK M-VP-I MIXER

BLOCK M-VP-II MIXER

BLOCK SEP-BLIN FSPLIT
FRAC BL-IN1 .50

BLOCK SKIMTANK SEP
FRAC STREAM=TALL-OIL SUBSTREAM=MIXED COMPS=H2O NA+ K+ &
OH- CO3-- SO4-- HS- CL- S2O3-- S-- "A.ACETIC" &
"A.FORMIC" "A.LINOL" "A.OLEIC" "A.ABIET" METHANOL LIGNIN &
GLUCOSE NA2CO3HD NA2CO3S BURKEITE FRACS=.0 .0 .0 .0 &
.0 .0 .0 .0 .0 .0 .0 .0 .70 .70 .550 .0 .0 .0 &
.0 .0 .0

BLOCK F-COND FLASH2
PARAM PRES=24.10 DUTY=.0

BLOCK F-IA FLASH2
PARAM PRES=24.10 DUTY=.0

BLOCK F-IB FLASH2
PARAM PRES=24.10 DUTY=.0

BLOCK F-II FLASH2
PARAM PRES=15.90 DUTY=.0

BLOCK F-III FLASH2
PARAM PRES=10.60 DUTY=.0

BLOCK F-IV FLASH2
PARAM PRES=6.70 DUTY=.0

BLOCK F-V FLASH2
PARAM PRES=3.90 DUTY=.0

BLOCK F-VI FLASH2
PARAM PRES=1.90 DUTY=.0

BLOCK FLSHTNK FLASH2
PARAM PRES=15 DUTY=.0

BLOCK IA HEATX
PARAM VFRAC-HOT=.0 PRES-HOT=.0 PRES-COLD=24.50
FEEDS HOT=STEAM1 COLD=BL-IB
PRODUCTS HOT=COND1 COLD=BL-IA\$

BLOCK IB HEATX

PARAM VFRAC-HOT=.0 PRES-HOT=.0 PRES-COLD=24.50
 FEEDS HOT=STEAM2 COLD=BL-II
 PRODUCTS HOT=COND2 COLD=BL-IB\$

BLOCK II HEATX

PARAM VFRAC-HOT=.0 PRES-HOT=24.10 PRES-COLD=16.50
 FEEDS HOT=VP-IT COLD=BL-IIIC
 PRODUCTS HOT=CDN-II COLD=BL-II\$

BLOCK III MHEATX

HOT-SIDE IN=CDN-II OUT=CDN-III2 VFRAC=.0 PRES=15.90 &
 FREE-WATER=NO
 COLD-SIDE IN=BL-IV OUT=BL-III\$ PRES=11.10 FREE-WATER=NO
 HOT-SIDE IN=VP-IIT OUT=CDN-III1 VFRAC=.0 PRES=15.90 &
 FREE-WATER=NO

BLOCK IV MHEATX

COLD-SIDE IN=BL-V+VI OUT=BL-IV\$ PRES=7.0 FREE-WATER=NO
 HOT-SIDE IN=VP-III OUT=CDN-IV1 VFRAC=.0 PRES=10.60 &
 FREE-WATER=NO
 HOT-SIDE IN=CDN-III OUT=CDN-IV2 VFRAC=.0 PRES=10.60 &
 FREE-WATER=NO

BLOCK V MHEATX

HOT-SIDE IN=VP-IV OUT=CND-V1 VFRAC=.0 PRES=6.70 &
 FREE-WATER=NO
 HOT-SIDE IN=CDN-IV OUT=CND-V2 VFRAC=.0 PRES=6.70 &
 FREE-WATER=NO
 COLD-SIDE IN=BL-IN2 OUT=BL-V\$ PRES=4.20 FREE-WATER=NO

BLOCK VI MHEATX

HOT-SIDE IN=VP-V OUT=CND-VI1 VFRAC=.0 PRES=3.90 &
 FREE-WATER=NO
 HOT-SIDE IN=CND-V OUT=CND-VI2 VFRAC=.0 PRES=3.90 &
 FREE-WATER=NO
 COLD-SIDE IN=BL-IN1 OUT=BL-VI\$ PRES=1.90 FREE-WATER=NO

CONV-OPTIONS

WEGSTEIN MAXIT=100

STREAM-REPOR NOZEROFLOW NOMOLEFLOW MASSFRAC

PROPERTY-REP NOPCES

;
 ;
 ;
 ;

ANNEXE V
Fichiers REPORT du logiciel ASPEN PLUS

ASPEN PLUS VER: IBM-RISC REL: 9.1-3 INST: ECOLEAIX 11/30/95 PAGE 38
 SIMULATION OF THE CAUSTICIZING PROCESS
 STREAM SECTION

11 11A 13 16 17

STREAM ID	11	11A	13	16	17
FROM :	SCRUBBER	KILN	GRIT-SEP	VENT	WL-CLRF
TO :	SLAKER	SCRUBBER	----	WL-CLRF	MUD-WSH
CLASS:	MIXCISLD	MIXCISLD	MIXCISLD	MIXCISLD	MIXCISLD
TOTAL STREAM:					
KG/SEC	223.1855	1108.1416	24.9449	4886.8365	1138.5274
WATT	-2.5719+09	-7.6447+09	-3.6371+08	-7.1444+10	-1.5840+10
SUBSTREAM: MIXED					
PHASE:	MIXED	MIXED	MIXED	MIXED	MIXED
COMPONENTS: KG/SEC					
H2O	0.0	187.9856	19.6411	3908.5854	655.1454
CA++	0.0	3.5354-11	3.7644-06	7.1058-04	1.1911-04
CAOH+	0.0	1.7594-08	3.0475-05	5.9315-03	9.9421-04
NA+	0.0	0.5163	1.5116	300.8205	50.4226
OH-	0.0	0.2536	0.7426	147.7777	24.7700
CO3--	0.0	9.9860-02	0.2914	57.9887	9.7199
SO4--	0.0	2.7926-02	8.1763-02	16.2707	2.7272
HS-	0.0	0.1068	0.3127	62.2328	10.4312
CL-	0.0	9.7308-03	2.8490-02	5.6694	0.9503
S2O3--	0.0	4.6001-03	1.3468-02	2.6801	0.4492
SO3--	0.0	1.8428-03	5.3952-03	1.0736	0.1799
O2	0.0	24.0030	0.0	0.0	0.0
N2	0.0	383.5415	0.0	0.0	0.0
CO2	0.0	251.5129	0.0	0.0	0.0
CACO3(S)	0.0	0.0	0.0	3.2960-04	5.5248-05
CA(OH)2S	0.0	3.8696-05	0.0	0.0	0.0
TOTAL FLOW:					
KMOL/SEC	0.0	30.6340	1.2158	241.9478	40.5545
KG/SEC	0.0	848.0638	22.6286	4503.1063	754.7972
CUM/SEC	0.0	1098.0844	0.2589	4.1241	0.6912
STATE VARIABLES:					
TEMP K	MISSING	438.1500	376.2348	380.0546	380.0546
PRES N/SQM	1.0133+05	1.0133+05	1.0133+05	1.2159+05	1.0133+05
VFRAC	MISSING	0.9983	6.3958-03	0.0	0.0
LFRAC	MISSING	1.6775-03	0.9936	1.0000	1.0000
SFRAC	MISSING	1.7049-08	0.0	1.3611-08	1.3611-08
ENTHALPY:					
J/KMOL	MISSING	-1.5164+08	-2.7609+08	-2.7610+08	-2.7610+08
J/KG	MISSING	-5.4776+06	-1.4834+07	-1.4834+07	-1.4834+07
WATT	MISSING	-4.6453+09	-3.3568+08	-6.6801+10	-1.1197+10
ENTROPY:					
J/KMOL-K	MISSING	7285.4953	-1.3851+05	-1.3816+05	-1.3951+05
J/KG-K	MISSING	263.1691	-7441.7725	-7423.0244	-7496.0109
DENSITY:					
KMOL/CUM	MISSING	2.7898-02	4.6959	58.6667	58.6667
KG/CUM	MISSING	0.7723	87.4007	1091.8985	1091.8986
AVG MW	MISSING	27.6837	18.6118	18.6118	18.6118
MIXED SUBSTREAM PROPERTIES:					
*** LIQUID PHASE ***					
MASSFLOW KG/SEC					
H2O	MISSING	0.1525	19.5010	3908.5854	655.1454

ASPEN PLUS VER: IBM-RISC REL: 9.1-3 INST: ECOLEAIX 11/30/95 PAGE 39
 SIMULATION OF THE CAUSTICIZING PROCESS
 STREAM SECTION

11 11A 13 16 17 (CONTINUED)

STREAM ID	11	11A	13	16	17
*** DRY LIQUID ***					
MASSFLMX KG/SEC	MISSING	1.0219	2.9875	994.1318	166.6334
SUBSTREAM: CISOLID STRUCTURE: CONVENTIONAL					
COMPONENTS: KG/SEC					
CAO	207.5337	207.5337	0.0	0.0	0.0
CACO3	2.3547	37.9800	2.2365	370.5129	370.5129
INERTS	13.2970	14.5640	7.9782-02	13.2172	13.2172
TOTAL FLOW:					
KMOL/SEC	3.9456	4.3227	2.3673-02	3.9218	3.9218
KG/SEC	223.1855	260.0778	2.3162	383.7301	383.7301
CUM/SEC	6.7865-02	8.0499-02	7.9322-04	0.1314	0.1314
STATE VARIABLES:					
TEMP K	346.6888	438.1500	376.2348	380.0546	380.0546
PRES N/SQM	1.0133+05	1.0133+05	1.0133+05	1.2159+05	1.0133+05
VFRAC	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
LFRAC	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
SFRAC	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000
ENTHALPY:					
J/KMOL	-6.5183+08	-6.9385+08	-1.1842+09	-1.1838+09	-1.1838+09
J/KG	-1.1524+07	-1.1532+07	-1.2103+07	-1.2099+07	-1.2099+07
WATT	-2.5719+09	-2.9993+09	-2.8033+07	-4.6429+09	-4.6429+09
ENTROPY:					
J/KMOL-K	-1.0252+05	-1.0121+05	-2.4092+05	-2.4002+05	-2.4002+05
J/KG-K	-1812.5169	-1682.1431	-2462.2624	-2453.1105	-2453.1105
DENSITY:					
KMOL/CUM	58.1397	53.6987	29.8444	29.8444	29.8444
KG/CUM	3288.6496	3230.8098	2920.0810	2920.0810	2920.0810
AVG MW	56.5645	60.1654	97.8434	97.8434	97.8434
CISOLID SUBSTREAM PROPERTIES:					
*** ALL PHASES ***					
MASSFLMX KG/SEC	223.1855	260.0778	2.3162	383.7301	383.7301

ASPEN PLUS VER: IBM-RISC REL: 9.1-3 INST: ECOLEAIX 11/30/95 PAGE 40
SIMULATION OF THE CAUSTICIZING PROCESS
STREAM SECTION

2 29 30 31 32

STREAM ID	2	29	30	31	32
FROM :	REJETS	----	----	MUD-WSH	WL-CLRF
TO :	----	B17	B17	REJETS	----
CLASS:	MIXCISLD	MIXCISLD	MIXCISLD	MIXCISLD	MIXCISLD
TOTAL STREAM:					
KG/SEC	4315.4785	512.5000	538.0000	4959.9762	3748.3090
WATT	-6.7076+10	-8.0399+09	-8.4399+09	-7.7096+10	-5.5604+10
SUBSTREAM: MIXED					
PHASE:	LIQUID	LIQUID	LIQUID	LIQUID	MIXED
COMPONENTS: KG/SEC					
H2O	4225.7848	512.5000	538.0000	4857.3661	3253.4400
CA++	7.0356-04	0.0	0.0	8.0870-04	5.9147-04
CAOH+	1.5222-03	0.0	0.0	1.7496-03	4.9373-03
NA+	43.7132	0.0	0.0	50.2465	250.3979
OH-	21.4739	0.0	0.0	24.6834	123.0076
CO3--	8.4544	0.0	0.0	9.7179	48.2688
SO4--	2.3643	0.0	0.0	2.7177	13.5435
HS-	9.0432	0.0	0.0	10.3948	51.8015
CL-	0.8238	0.0	0.0	0.9469	4.7191
S2O3--	0.3894	0.0	0.0	0.4476	2.2309
SO3--	0.1560	0.0	0.0	0.1793	0.8936
CACO3(S)	0.0	0.0	0.0	0.0	2.7436-04
TOTAL FLOW:					
KMOL/SEC	238.1983	28.4480	29.8635	273.7992	201.3932
KG/SEC	4312.2055	512.5000	538.0000	4956.7032	3748.3090
CUM/SEC	4.3332	0.5241	0.5502	4.9809	3.4328
STATE VARIABLES:					
TEMP K	351.1279	343.1500	343.1500	351.1279	380.0546
PRES N/SQM	1.0133+05	1.0133+05	1.0133+05	1.0133+05	1.0133+05
VFRAC	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
LFRAC	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000
SFRAC	0.0	0.0	0.0	0.0	1.3611-08
ENTHALPY:					
J/KMOL	-2.8143+08	-2.8262+08	-2.8262+08	-2.8143+08	-2.7610+08
J/KG	-1.5546+07	-1.5688+07	-1.5688+07	-1.5546+07	-1.4834+07
WATT	-6.7037+10	-8.0399+09	-8.4399+09	-7.7056+10	-5.5604+10
ENTROPY:					
J/KMOL-K	-1.4950+05	-1.5258+05	-1.5258+05	-1.4950+05	-1.3951+05
J/KG-K	-8258.0876	-8469.2295	-8469.2295	-8258.0876	-7496.0109
DENSITY:					
KMOL/CUM	54.9694	54.2705	54.2705	54.9694	58.6667
KG/CUM	995.1355	977.6997	977.6997	995.1355	1091.8986
AVG MW	18.1034	18.0152	18.0152	18.1034	18.6118
MIXED SUBSTREAM PROPERTIES:					
*** LIQUID PHASE ***					
MASSFLOW KG/SEC					
H2O	4225.7848	512.5000	538.0000	4857.3661	3253.4400
*** DRY LIQUID ***					
MASSFLMX KG/SEC	86.4207	MISSING	MISSING	99.3371	827.4984

ASPEN PLUS VER: IBM-RISC REL: 9.1-3 INST: ECOLEAIX 11/30/95 PAGE 41
 SIMULATION OF THE CAUSTICIZING PROCESS
 STREAM SECTION

2 29 30 31 32 (CONTINUED)

STREAM ID	2	29	30	31	32
SUBSTREAM: CISOLID					
STRUCTURE: CONVENTIONAL					
COMPONENTS: KG/SEC					
CACO3	3.1603	0.0	0.0	3.1603	0.0
INERTS	0.1126	0.0	0.0	0.1126	0.0
TOTAL FLOW:					
KMOL/SEC	3.3451-02	0.0	0.0	3.3451-02	0.0
KG/SEC	3.2730	0.0	0.0	3.2730	0.0
CUM/SEC	1.1209-03	0.0	0.0	1.1209-03	0.0
STATE VARIABLES:					
TEMP K	351.1279	MISSING	MISSING	351.1279	MISSING
PRES N/SQM	1.0133+05	1.0133+05	1.0133+05	1.0133+05	1.0133+05
VFRAC	0.0	MISSING	MISSING	0.0	MISSING
LFRAC	0.0	MISSING	MISSING	0.0	MISSING
SFRAC	1.0000	MISSING	MISSING	1.0000	MISSING
ENTHALPY:					
J/KMOL	-1.1864+09	MISSING	MISSING	-1.1864+09	MISSING
J/KG	-1.2125+07	MISSING	MISSING	-1.2125+07	MISSING
WATT	-3.9685+07	MISSING	MISSING	-3.9685+07	MISSING
ENTROPY:					
J/KMOL-K	-2.4695+05	MISSING	MISSING	-2.4695+05	MISSING
J/KG-K	-2523.8997	MISSING	MISSING	-2523.8997	MISSING
DENSITY:					
KMOL/CUM	29.8438	MISSING	MISSING	29.8438	MISSING
KG/CUM	2920.0927	MISSING	MISSING	2920.0927	MISSING
AVG MW	97.8458	MISSING	MISSING	97.8458	MISSING
CISOLID SUBSTREAM PROPERTIES:					
*** ALL PHASES ***					
MASSFLMX KG/SEC	3.2730	MISSING	MISSING	3.2730	MISSING

ASPEN PLUS VER: IBM-RISC REL: 9.1-3 INST: ECOLEAIX 11/30/95 PAGE 42
SIMULATION OF THE CAUSTICIZING PROCESS
STREAM SECTION

4 7 73B 74 75

STREAM ID	4	7	73B	74	75
FROM :	----	----	----	SCRUBBER	SCRUBBER
TO :	GL-CLRF	DRG-WSH	SCRUBBER	----	MUD-WSH
CLASS:	MIXCISLD	MIXCISLD	MIXCISLD	MIXCISLD	MIXCISLD
TOTAL STREAM:					
KG/SEC	4672.6120	24.5000	4832.0000	1497.5314	3334.2709
WATT	-6.9081+10	-3.8435+08	-7.5802+10	-2.3428+10	-5.2163+10
SUBSTREAM: MIXED					
PHASE:	LIQUID	LIQUID	LIQUID	MIXED	LIQUID
COMPONENTS: KG/SEC					
H2O	3975.0000	24.5000	4832.0000	1485.6647	3308.1705
CA++	0.0	0.0	0.0	4.8644-04	1.1113-03
CAOH+	0.0	0.0	0.0	7.5398-05	1.5300-04
NA+	302.6000	0.0	0.0	0.1760	0.3402
OH-	22.6550	0.0	0.0	8.6520-02	0.1672
CO3--	280.6100	0.0	0.0	5.0516-02	9.7888-02
SO4--	16.3670	0.0	0.0	9.5228-03	1.8403-02
HS-	62.6010	0.0	0.0	3.6423-02	7.0390-02
CL-	5.7030	0.0	0.0	3.3182-03	6.4126-03
S2O3--	2.6960	0.0	0.0	1.5686-03	3.0314-03
SO3--	1.0800	0.0	0.0	6.2838-04	1.2144-03
CACO3(S)	0.0	0.0	0.0	3.5675-03	0.0
TOTAL FLOW:					
KMOL/SEC	242.0779	1.3599	268.2167	82.4818	183.6602
KG/SEC	4669.3120	24.5000	4832.0000	1486.0334	3308.8765
CUM/SEC	4.1556	2.5059-02	4.9422	1.5227	3.3906
STATE VARIABLES:					
TEMP K	355.1500	343.1500	343.1500	346.6888	346.6888
PRES N/SQM	1.0133+05	1.0133+05	1.0133+05	1.0133+05	1.0133+05
VFRAC	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
LFRAC	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000
SFRAC	0.0	0.0	0.0	4.3214-07	0.0
ENTHALPY:					
J/KMOL	-2.8520+08	-2.8262+08	-2.8262+08	-2.8234+08	-2.8234+08
J/KG	-1.4786+07	-1.5688+07	-1.5688+07	-1.5671+07	-1.5672+07
WATT	-6.9041+10	-3.8435+08	-7.5802+10	-2.3288+10	-5.1855+10
ENTROPY:					
J/KMOL-K	-1.4403+05	-1.5258+05	-1.5258+05	-1.5178+05	-1.5178+05
J/KG-K	-7467.2033	-8469.2295	-8469.2295	-8424.5316	-8424.7617
DENSITY:					
KMOL/CUM	58.2522	54.2705	54.2705	54.1678	54.1662
KG/CUM	1123.5967	977.6997	977.6997	975.9145	975.8752
AVG MW	19.2884	18.0152	18.0152	18.0164	18.0163

MIXED SUBSTREAM PROPERTIES:

*** LIQUID PHASE ***

MASSFLOW KG/SEC	4	7	73B	74	75
H2O	3975.0000	24.5000	4832.0000	1485.6647	3308.1705

*** DRY LIQUID ***

MASSFLMX KG/SEC	4	7	73B	74	75
	694.3120	MISSING	MISSING	0.5992	0.7060

ASPEN PLUS VER: IBM-RISC REL: 9.1-3 INST: ECOLEAIX 11/30/95 PAGE 43
 SIMULATION OF THE CAUSTICIZING PROCESS
 STREAM SECTION

4 7 73B 74 75 (CONTINUED)

STREAM ID	4	7	73B	74	75
SUBSTREAM: CISOLID STRUCTURE: CONVENTIONAL					
COMPONENTS: KG/SEC					
CACO3	3.3000	0.0	0.0	11.0901	24.5350
INERTS	0.0	0.0	0.0	0.4077	0.8592
TOTAL FLOW:					
KMOL/SEC	3.2971-02	0.0	0.0	0.1175	0.2594
KG/SEC	3.3000	0.0	0.0	11.4979	25.3943
CUM/SEC	1.1260-03	0.0	0.0	3.9380-03	8.6959-03
STATE VARIABLES:					
TEMP K	355.1500	MISSING	343.1500	346.6888	346.6888
PRES N/SQM	1.0133+05	1.0133+05	1.0133+05	1.0133+05	1.0133+05
VFRAC	0.0	MISSING	MISSING	0.0	0.0
LFRAC	0.0	MISSING	MISSING	0.0	0.0
SFRAC	1.0000	MISSING	MISSING	1.0000	1.0000
ENTHALPY:					
J/KMOL	-1.2025+09	MISSING	MISSING	-1.1863+09	-1.1870+09
J/KG	-1.2015+07	MISSING	MISSING	-1.2132+07	-1.2127+07
WATT	-3.9649+07	MISSING	MISSING	-1.3950+08	-3.0796+08
ENTROPY:					
J/KMOL-K	-2.5213+05	MISSING	MISSING	-2.4787+05	-2.4814+05
J/KG-K	-2519.1102	MISSING	MISSING	-2535.0607	-2535.0836
DENSITY:					
KMOL/CUM	29.2825	MISSING	MISSING	29.8610	29.8345
KG/CUM	2930.8111	MISSING	MISSING	2919.7636	2920.2693
AVG MW	100.0872	MISSING	63.6108	97.7783	97.8820
CISOLID SUBSTREAM PROPERTIES:					
*** ALL PHASES ***					
MASSFLOW KG/SEC	3.3000	MISSING	MISSING	11.4979	25.3943

ASPEN PLUS VER: IBM-RISC REL: 9.1-3 INST: ECOLEAIX 11/30/95 PAGE 44
SIMULATION OF THE CAUSTICIZING PROCESS
STREAM SECTION

76 77 78 8 9

STREAM ID	76	77	78	8	9
FROM :	MUD-FLTR	----	REJETS	DRG-WSH	GL-BTR
TO :	KILN	KILN	----	----	SLAKER
CLASS:	MIXCISLD	MIXCISLD	MIXCISLD	MIXCISLD	MIXCISLD
TOTAL STREAM:					
KG/SEC	563.3216	17.1000	644.4977	8.5160	4688.5959
WATT	-7.3857+09	-2.0749+08	-1.0019+10	-1.1776+08	-6.9229+10
SUBSTREAM: MIXED					
PHASE:	LIQUID	MIXED	LIQUID	LIQUID	LIQUID
COMPONENTS: KG/SEC					
H2O	156.4495	0.0	631.5813	4.6016	3994.8983
CA++	1.0610-05	0.0	1.0515-04	0.0	0.0
CAOH+	1.4709-05	0.0	2.2750-04	0.0	0.0
NA+	0.5163	0.0	6.5333	0.2677	302.3322
OH-	0.2536	0.0	3.2094	2.0048-02	22.6349
CO3--	9.9860-02	0.0	1.2635	0.2483	280.3616
SO4--	2.7926-02	0.0	0.3533	1.4484-02	16.3525
HS-	0.1068	0.0	1.3516	5.5398-02	62.5456
CL-	9.7308-03	0.0	0.1231	5.0468-03	5.6979
S2O3--	4.6001-03	0.0	5.8208-02	2.3858-03	2.6936
SO3--	1.8428-03	0.0	2.3318-02	9.5572-04	1.0790
TOTAL FLOW:					
KMOL/SEC	8.7271	0.0	35.6008	0.2744	243.1635
KG/SEC	157.4703	0.0	644.4977	5.2160	4688.5959
CUM/SEC	0.1601	0.0	0.6476	4.7771-03	4.1955
STATE VARIABLES:					
TEMP K	345.9622	MISSING	351.1279	352.6151	362.0890
PRES N/SQM	1.0133+05	1.0133+05	1.0133+05	1.0133+05	1.0133+05
VFRAC	0.0	MISSING	0.0	0.0	0.0
LFRAC	1.0000	MISSING	1.0000	1.0000	1.0000
SFRAC	0.0	MISSING	0.0	0.0	0.0
ENTHALPY:					
J/KMOL	-2.8221+08	MISSING	-2.8143+08	-2.8463+08	-2.8470+08
J/KG	-1.5641+07	MISSING	-1.5546+07	-1.4973+07	-1.4765+07
WATT	-2.4629+09	MISSING	-1.0019+10	-7.8102+07	-6.9229+10
ENTROPY:					
J/KMOL-K	-1.5148+05	MISSING	-1.4950+05	-1.4577+05	-1.4271+05
J/KG-K	-8395.1542	MISSING	-8258.0876	-7668.6184	-7401.3253
DENSITY:					
KMOL/CUM	54.5036	MISSING	54.9694	57.4403	57.9573
KG/CUM	983.4469	MISSING	995.1355	1091.8978	1117.5136
AVG MW	18.0437	MISSING	18.1034	19.0092	19.2816

MIXED SUBSTREAM PROPERTIES:

*** LIQUID PHASE ***

MASSFLOW KG/SEC	76	77	78	8	9
H2O	156.4495	MISSING	631.5813	4.6016	3994.8983

*** DRY LIQUID ***

MASSFLMX KG/SEC	76	77	78	8	9
	1.0207	MISSING	12.9163	0.6144	693.6975

SUBSTREAM: CISOLID STRUCTURE: CONVENTIONAL

ASPEN PLUS VER: IEM-RISC REL: 9.1-3 INST: ECOLEAIX 11/30/95 PAGE 45
 SIMULATION OF THE CAUSTICIZING PROCESS
 STREAM SECTION

76 77 78 8 9 (CONTINUED)

STREAM ID	76	77	78	8	9
COMPONENTS: KG/SEC					
CACO3	391.8872	16.5000	0.0	3.3000	0.0
INERTS	13.9640	0.6000	0.0	0.0	0.0
TOTAL FLOW:					
KMOL/SEC	4.1478	0.1748	0.0	3.2971-02	0.0
KG/SEC	405.8513	17.1000	0.0	3.3000	0.0
CUM/SEC	0.1389	5.8564-03	0.0	1.1260-03	0.0
STATE VARIABLES:					
TEMP K	345.9622	343.1500	MISSING	352.6151	MISSING
PRES N/SQM	1.0133+05	1.0133+05	1.0133+05	1.0133+05	1.0133+05
VFRAC	0.0	0.0	MISSING	0.0	MISSING
LFRAC	0.0	0.0	MISSING	0.0	MISSING
SFRAC	1.0000	1.0000	MISSING	1.0000	MISSING
ENTHALPY:					
J/KMOL	-1.1868+09	-1.1868+09	MISSING	-1.2028+09	MISSING
J/KG	-1.2130+07	-1.2134+07	MISSING	-1.2017+07	MISSING
WATT	-4.9228+09	-2.0749+08	MISSING	-3.9657+07	MISSING
ENTROFY:					
J/KMOL-K	-2.4823+05	-2.4881+05	MISSING	-2.5277+05	MISSING
J/KG-K	-2536.9117	-2544.0346	MISSING	-2525.4502	MISSING
DENSITY:					
KMOL/CUM	29.8438	29.8548	MISSING	29.2825	MISSING
KG/CUM	2920.0925	2919.8813	MISSING	2930.8111	MISSING
AVG MW	97.8458	97.8024	MISSING	100.0872	MISSING
CISOLID SUBSTREAM PROPERTIES:					
*** ALL PHASES ***					
MASSFLMX KG/SEC	405.8513	17.1000	MISSING	3.3000	MISSING

ASPEN PLUS VER: IEM-RISC REL: 9.1-3 INST: ECOLEAIX 11/30/95 PAGE 46
 SIMULATION OF THE CAUSTICIZING PROCESS
 STREAM SECTION

AIR FUEL GAS S1 S10

STREAM ID	AIR	FUEL	GAS	S1	S10
FROM :	----	----	SCRUBBER	GL-CLRF	----
TO :	KILN	KILN	----	GL-HTR	WL-CLRF
CLASS:	MIXCISLD	MIXCISLD	MIXCISLD	MIXCISLD	MIXCISLD
TOTAL STREAM:					
KG/SEC	500.0000	27.7200	885.2077	4688.5959	1.0000-10
WATT	-1.1820+05	-3.3247+07	-5.2779+09	-6.9347+10	-1.5688-03
SUBSTREAM: MIXED					
PHASE:	VAPOR	LIQUID	MIXED	LIQUID	LIQUID
COMPONENTS: KG/SEC					
H2O	0.0	0.0	226.1503	3994.8983	1.0000-10
NA+	0.0	0.0	0.0	302.3322	0.0
OH-	0.0	0.0	0.0	22.6349	0.0
CO3--	0.0	0.0	0.0	280.3616	0.0
SO4--	0.0	0.0	0.0	16.3525	0.0
HS-	0.0	0.0	0.0	62.5456	0.0
CL-	0.0	0.0	0.0	5.6979	0.0
S2O3--	0.0	0.0	0.0	2.6936	0.0
SO3--	0.0	0.0	0.0	1.0790	0.0
O2	116.4585	0.0	24.0030	0.0	0.0
N2	383.5415	0.0	383.5415	0.0	0.0
CO2	0.0	0.0	251.5129	0.0	0.0
Cl2H10	0.0	8.3160	0.0	0.0	0.0
Cl2H26	0.0	19.4040	0.0	0.0	0.0
TOTAL FLOW:					
KMOL/SEC	17.3307	0.1678	32.7096	243.1635	5.5508-12
KG/SEC	500.0000	27.7200	885.2077	4688.5959	1.0000-10
CUM/SEC	423.8000	3.4810-02	900.9852	4.1757	1.0228-13
STATE VARIABLES:					
TEMP K	298.1500	298.1500	347.0000	355.0890	343.1500
PRES N/SQM	1.0133+05	1.0133+05	1.0133+05	1.0133+05	1.0133+05
VFRAC	1.0000	0.0	0.9701	0.0	0.0
LFRAC	0.0	1.0000	2.9809-02	1.0000	1.0000
SFRAC	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
ENTHALPY:					
J/KMOL	-6820.1646	-1.9809+08	-1.6136+08	-2.8519+08	-2.8262+08
J/KG	-236.3976	-1.1994+06	-5.9624+06	-1.4791+07	-1.5688+07
WATT	-1.1820+05	-3.3247+07	-5.2779+09	-6.9347+10	-1.5688-03
ENTROPY:					
J/KMOL-K	4254.2194	-1.0043+06	-5880.1065	-1.4407+05	-1.5258+05
J/KG-K	147.4579	-6080.8686	-217.2778	-7472.0164	-8469.2295
DENSITY:					
KMOL/CUM	4.0894-02	4.8216	3.6304-02	58.2327	54.2705
KG/CUM	1.1798	796.3233	0.9824	1122.8232	977.6997
AVG MW	28.8504	165.1569	27.0626	19.2816	18.0152

MIXED SUBSTREAM PROPERTIES:

*** LIQUID PHASE ***

MASSFLOW KG/SEC

H2O	MISSING	0.0	17.5647	3994.8983	1.0000-10
-----	---------	-----	---------	-----------	-----------

*** DRY LIQUID ***

ASPEN PLUS VER: IBM-RISC REL: 9.1-3 INST: ECOLEAIX 11/30/95 PAGE 47
SIMULATION OF THE CAUSTICIZING PROCESS
STREAM SECTION

AIR FUEL GAS S1 S10 (CONTINUED)

STREAM ID	AIR	FUEL	GAS	S1	S10
MASSFLOW KG/SEC	MISSING	27.7200	1.9814-03	693.6975	MISSING

ASPHEN PLUS VER: IBM-RISC REL: 9.1-3 INST: ECOLEAIX 11/30/95 PAGE 48
 SIMULATION OF THE CAUSTICIZING PROCESS
 STREAM SECTION

S11 S2 S3 S4 S5

STREAM ID	S11	S2	S3	S4	S5
FROM :	----	SLAKER	CHGSTRM	GRIT-SEP	MUD-WSH
TO :	REJETS	CHGSTRM	GRIT-SEP	VENT	MUD-FLTR
CLASS:	MIXCISLD	MIXCISLD	MIXCISLD	MIXCISLD	MIXCISLD
TOTAL STREAM:					
KG/SEC	1.0000-10	4911.7815	4911.7815	4886.8365	908.0721
WATT	-1.5688-03	-7.1802+10	-7.1807+10	-7.1444+10	-1.2728+10
SUBSTREAM: MIXED					
PHASE:	LIQUID	MIXED	MIXED	MIXED	LIQUID
COMPONENTS: KG/SEC					
H2O	1.0000-10	3928.2265	3928.2265	3908.5854	492.1558
CA++	0.0	7.5231-04	7.5290-04	7.4912-04	8.1665-05
CAOH+	0.0	6.0959-03	6.0950-03	6.0646-03	1.7770-04
NA+	0.0	302.3322	302.3322	300.8205	5.0910
OH-	0.0	148.5202	148.5202	147.7776	2.5009
CO3--	0.0	58.2803	58.2803	57.9889	0.9846
SO4--	0.0	16.3525	16.3525	16.2707	0.2753
HS-	0.0	62.5456	62.5456	62.2328	1.0532
CL-	0.0	5.6979	5.6979	5.6694	9.5949-02
S2O3--	0.0	2.6936	2.6936	2.6801	4.5358-02
SO3--	0.0	1.0790	1.0790	1.0736	1.8170-02
CACO3(S)	0.0	370.3946	0.0	0.0	0.0
TOTAL FLOW:					
KMOL/SEC	5.5508-12	246.8643	243.1636	241.9478	27.7417
KG/SEC	1.0000-10	4896.1297	4525.7350	4503.1063	502.2207
CUM/SEC	1.0228-13	55.8146	51.7702	51.5225	0.5046
STATE VARIABLES:					
TEMP K	343.1500	376.2373	376.2348	376.2348	351.1279
PRES N/SQM	1.0133+05	1.0133+05	1.0133+05	1.0133+05	1.0133+05
VFRAC	0.0	6.8164-03	6.3943-03	6.3958-03	0.0
LFRAC	1.0000	0.9781	0.9936	0.9936	1.0000
SFRAC	0.0	1.4991-02	0.0	0.0	0.0
ENTHALPY:					
J/KMOL	-2.8262+08	-2.8993+08	-2.7609+08	-2.7609+08	-2.8143+08
J/KG	-1.5688+07	-1.4618+07	-1.4834+07	-1.4834+07	-1.5546+07
WATT	-1.5688-03	-7.1573+10	-6.7135+10	-6.6799+10	-7.8074+09
ENTROPY:					
J/KMOL-K	-1.5258+05	-1.3955+05	-1.3851+05	-1.3851+05	-1.4950+05
J/KG-K	-8469.2295	-7036.2202	-7441.7814	-7441.7725	-8258.0876
DENSITY:					
KMOL/CUM	54.2705	4.4229	4.6969	4.6959	54.9694
KG/CUM	977.6997	87.7211	87.4196	87.4007	995.1355
AVG MW	18.0152	19.8332	18.6118	18.6118	18.1034
MIXED SUBSTREAM PROPERTIES:					
*** LIQUID PHASE ***					
MASSFLOW KG/SEC					
H2O	1.0000-10	3897.9119	3900.2155	3880.7079	492.1558
*** DRY LIQUID ***					
MASSFLMX KG/SEC	MISSING	597.5084	597.5084	594.5209	10.0649

ASPEN PLUS VER: IBM-RISC REL: 9.1-3 INST: ECOLAIX 11/30/95 PAGE 49
 SIMULATION OF THE CAUSTICIZING PROCESS
 STREAM SECTION

S11 S2 S3 S4 S5 (CONTINUED)

STREAM ID	S11	S2	S3	S4	S5
SUBSTREAM: CISOLID					
STRUCTURE: CONVENTIONAL					
COMPONENTS: KG/SEC					
CACO3	0.0	2.3547	372.7494	370.5129	391.8872
INERTS	0.0	13.2970	13.2970	13.2172	13.9640
TOTAL FLOW:					
KMOL/SEC	0.0	0.2448	3.9455	3.9218	4.1478
KG/SEC	0.0	15.6517	386.0464	383.7301	405.8513
CUM/SEC	0.0	5.8244-03	0.1322	0.1314	0.1389
STATE VARIABLES:					
TEMP K	MISSING	376.2373	376.2348	376.2348	351.1279
PRES N/SQM	1.0133+05	1.0133+05	1.0133+05	1.0133+05	1.0133+05
VFRAC	MISSING	0.0	0.0	0.0	0.0
LFRAC	MISSING	0.0	0.0	0.0	0.0
SFRAC	MISSING	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000
ENTHALPY:					
J/KMOL	MISSING	-9.3515+08	-1.1842+09	-1.1842+09	-1.1864+09
J/KG	MISSING	-1.4628+07	-1.2103+07	-1.2103+07	-1.2125+07
WATT	MISSING	-2.2895+08	-4.6722+09	-4.6442+09	-4.9210+09
ENTROPY:					
J/KMOL-K	MISSING	-1.7591+05	-2.4092+05	-2.4092+05	-2.4695+05
J/KG-K	MISSING	-2751.7276	-2462.2624	-2462.2624	-2523.8997
DENSITY:					
KMOL/CUM	MISSING	42.0354	29.8444	29.8444	29.8438
KG/CUM	MISSING	2687.2583	2920.0810	2920.0810	2920.0927
AVG MW	MISSING	63.9283	97.8434	97.8434	97.8458

CISOLID SUBSTREAM PROPERTIES:

*** ALL PHASES ***					
MASSFLMX KG/SEC	MISSING	15.6517	386.0464	383.7301	405.8513

ASPEN PLUS VER: IBM-RISC REL: 9.1-3 INST: ECOLEAIX 11/30/95 PAGE 50
SIMULATION OF THE CAUSTICIZING PROCESS
STREAM SECTION

S6 S7 S8 S9 STM1

STREAM ID	S6	S7	S8	S9	STM1
FROM :	MUD-FLTR	B17	DRG-WSH	GL-CLRF	VENT
TO :	MUD-WSH	MUD-FLTR	GL-CLRF	DRG-WSH	----
CLASS:	MIXCISLD	MIXCISLD	MIXCISLD	MIXCISLD	MIXCISLD
TOTAL STREAM:					
KG/SEC	1395.2504	1050.5000	115.3362	99.3523	0.0
WATT	-2.1822+10	-1.6480+10	-1.7259+09	-1.4593+09	0.0
SUBSTREAM: MIXED					
PHASE:	LIQUID	LIQUID	LIQUID	LIQUID	MIXED
COMPONENTS: KG/SEC					
H2O	1386.2062	1050.5000	101.4269	81.5285	0.0
CA++	9.4013-05	0.0	0.0	0.0	0.0
CAOH+	1.3033-04	0.0	0.0	0.0	0.0
NA+	4.5747	0.0	5.9022	6.1700	0.0
OH-	2.2473	0.0	0.4418	0.4619	0.0
CO3--	0.8848	0.0	5.4733	5.7216	0.0
SO4--	0.2474	0.0	0.3192	0.3337	0.0
HS-	0.9464	0.0	1.2210	1.2764	0.0
CL-	8.6218-02	0.0	0.1112	0.1162	0.0
S2O3--	4.0758-02	0.0	5.2586-02	5.4972-02	0.0
SO3--	1.6328-02	0.0	2.1066-02	2.2021-02	0.0
TOTAL FLOW:					
KMOL/SEC	77.3262	58.3116	6.0480	4.9625	0.0
KG/SEC	1395.2504	1050.5000	114.9695	95.6856	0.0
CUM/SEC	1.4187	1.0744	0.1052	8.5219-02	0.0
STATE VARIABLES:					
TEMP K	345.9622	343.1499	352.6151	355.0890	MISSING
PRES N/SQM	1.0133+05	1.0133+05	1.0133+05	1.0133+05	1.2159+05
VFRAC	0.0	0.0	0.0	0.0	MISSING
LFRAC	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	MISSING
SFRAC	0.0	0.0	0.0	0.0	MISSING
ENTHALPY:					
J/KMOL	-2.8221+08	-2.8262+08	-2.8463+08	-2.8519+08	MISSING
J/KG	-1.5641+07	-1.5688+07	-1.4973+07	-1.4791+07	MISSING
WATT	-2.1822+10	-1.6480+10	-1.7215+09	-1.4153+09	MISSING
ENTROPY:					
J/KMOL-K	-1.5148+05	-1.5258+05	-1.4577+05	-1.4407+05	MISSING
J/KG-K	-8395.1542	-8469.2296	-7668.6184	-7472.0164	MISSING
DENSITY:					
KMOL/CUM	54.5036	54.2705	57.4403	58.2327	MISSING
KG/CUM	983.4469	977.6997	1091.8978	1122.8232	MISSING
AVG MW	18.0437	18.0152	19.0092	19.2816	MISSING

MIXED SUBSTREAM PROPERTIES:

*** LIQUID PHASE ***

MASSFLOW KG/SEC	S6	S7	S8	S9	STM1
H2O	1386.2062	1050.5000	101.4269	81.5285	MISSING

*** DRY LIQUID ***

MASSFLMX KG/SEC	S6	S7	S8	S9	STM1
	9.0442	MISSING	13.5426	14.1570	MISSING

SUBSTREAM: CISOLID STRUCTURE: CONVENTIONAL

ASPEN PLUS VER: IBM-RISC REL: 9.1-3 INST: ECOLEAIX 11/30/95 PAGE 51
 SIMULATION OF THE CAUSTICIZING PROCESS
 STREAM SECTION

S6 S7 S8 S9 STM1 (CONTINUED)

STREAM ID	S6	S7	S8	S9	STM1
COMPONENTS: KG/SEC					
CACO3 -	0.0	0.0	0.3666	3.6666	0.0
TOTAL FLOW:					
KMOL/SEC	0.0	0.0	3.6635-03	3.6635-02	0.0
KG/SEC	0.0	0.0	0.3666	3.6666	0.0
CUM/SEC	0.0	0.0	1.2511-04	1.2511-03	0.0
STATE VARIABLES:					
TEMP K	MISSING	MISSING	352.6151	355.0890	MISSING
PRES N/SQM	1.0133+05	1.0133+05	1.0133+05	1.0133+05	1.2159+05
VFRAC	MISSING	MISSING	0.0	0.0	MISSING
LFRAC	MISSING	MISSING	0.0	0.0	MISSING
SFRAC	MISSING	MISSING	1.0000	1.0000	MISSING
ENTHALPY:					
J/KMOL	MISSING	MISSING	-1.2028+09	-1.2026+09	MISSING
J/KG	MISSING	MISSING	-1.2017+07	-1.2015+07	MISSING
WATT	MISSING	MISSING	-4.4063+06	-4.4055+07	MISSING
ENTROPY:					
J/KMOL-K	MISSING	MISSING	-2.5277+05	-2.5215+05	MISSING
J/KG-K	MISSING	MISSING	-2525.4502	-2519.2623	MISSING
DENSITY:					
KMOL/CUM	MISSING	MISSING	29.2825	29.2825	MISSING
KG/CUM	MISSING	MISSING	2930.8111	2930.8111	MISSING
AVG MW	MISSING	MISSING	100.0872	100.0872	MISSING
CISOLID SUBSTREAM PROPERTIES:					
*** ALL PHASES ***					
MASSFLMX KG/SEC	MISSING	MISSING	0.3666	3.6666	MISSING

ASPEN PLUS VER: IBM-RISC REL: 9.1-3 INST: ECOLEAIX 02/02/96 PAGE 48
SIMULATION OF THE MULTIPLE EFFECT EVAPORATOR
STREAM SECTION

BL-IA BL-IA\$ BL-IB BL-IB\$ BL-II

STREAM ID	BL-IA	BL-IA\$	BL-IB	BL-IB\$	BL-II
FROM :	F-IA	IA	F-IB	IB	F-II
TO :	FLSHSTNK	F-IA	IA	F-IB	IB
SUBSTREAM: MIXED					
PHASE:	LIQUID	MIXED	LIQUID	MIXED	LIQUID
COMPONENTS: MASS FRAC					
H2O	0.4877	0.5777	0.5777	0.6598	0.6598
NA+	9.8459-02	8.1163-02	8.1163-02	6.5378-02	6.5378-02
K+	7.3869-03	6.0893-03	6.0893-03	4.9050-03	4.9050-03
OH-	5.7453-03	4.7361-03	4.7361-03	3.8150-03	3.8150-03
CO3--	2.2585-02	1.8618-02	1.8618-02	1.4997-02	1.4997-02
SO4--	1.2965-02	1.0688-02	1.0688-02	8.6092-03	8.6092-03
HS-	6.6932-03	5.5175-03	5.5175-03	4.4444-03	4.4444-03
CL-	3.4355-03	2.8320-03	2.8320-03	2.2812-03	2.2812-03
S2O3--	1.8386-02	1.5156-02	1.5156-02	1.2208-02	1.2208-02
S--	9.2338-10	7.6001-10	3.1496-10	2.5361-10	1.0600-10
A.ACETIC	2.6382-02	2.1747-02	2.1747-02	1.7518-02	1.7518-02
A.FORMIC	1.5829-02	1.3048-02	1.3048-02	1.0511-02	1.0511-02
A.LINOL	2.1103-03	1.7397-03	1.7397-03	1.4014-03	1.4014-03
A.OLEIC	2.1104-03	1.7397-03	1.7397-03	1.4014-03	1.4014-03
A.ABIET	3.1657-03	2.6097-03	2.6097-03	2.1021-03	2.1021-03
METHANOL	8.7221-08	6.4124-07	6.4124-07	3.9988-06	3.9988-06
LIGNIN	0.1709	0.1409	0.1409	0.1135	0.1135
GLUCOSE	0.1160	9.5689-02	9.5689-02	7.7079-02	7.7079-02
TOTAL FLOW:					
LEMOL/HR	3122.3557	4160.1419	4160.1419	5586.4969	5586.4969
LB/HR	8.7734+04	1.0643+05	1.0643+05	1.3213+05	1.3213+05
CUFT/HR	1135.6476	3.2335+05	1436.0829	4.3851+05	1837.2841
STATE VARIABLES:					
TEMP F	264.2297	265.1629	255.3373	256.2583	226.5639
PRES PSI	24.1000	24.5000	24.1000	24.5000	15.9000
VFRAC	0.0	0.2484	0.0	0.2543	0.0
LFRAC	1.0000	0.7515	1.0000	0.7456	1.0000
SFRAC	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
ENTHALPY:					
BTU/LEMOL	-1.2470+05	-1.1919+05	-1.2363+05	-1.1829+05	-1.2324+05
BTU/LB	-4437.8356	-4659.0872	-4832.5351	-5001.5713	-5210.7738
BTU/HR	-3.8935+08	-4.9587+08	-5.1433+08	-6.6084+08	-6.8848+08
ENTROPY:					
BTU/LEMOL-R	-31.0300	-25.6131	-31.7503	-26.0500	-32.9794
BTU/LB-R	-1.1043	-1.0011	-1.2410	-1.1014	-1.3944
DENSITY:					
LEMOL/CUFT	2.7494	1.2866-02	2.8968	1.2740-02	3.0406
LB/CUFT	77.2545	0.3291	74.1113	0.3013	71.9139
AVG MW	28.0986	25.5832	25.5832	23.6510	23.6510

ASPEN PLUS VER: IBM-RISC REL: 9.1-3 INST: ECOLEAIX 02/02/96 PAGE 49
SIMULATION OF THE MULTIPLE EFFECT EVAPORATOR
STREAM SECTION

BL-II\$ BL-III BL-III\$ BL-IIIC BL-IN

STREAM ID	BL-II\$	BL-III	BL-III\$	BL-IIIC	BL-IN
FROM :	II	F-III	III	SKIMTANK	----
TO :	F-II	SKIMTANK	F-III	II	SEP-BLIN
SUBSTREAM: MIXED					
PHASE:	MIXED	LIQUID	MIXED	MIXED	LIQUID
COMPONENTS: MASS FRAC					
H2O	0.7432	0.7382	0.7872	0.7432	0.8600
NA+	4.9335-02	4.8998-02	3.9813-02	4.9335-02	2.5937-02
K+	3.7014-03	3.6761-03	2.9870-03	3.7014-03	1.9460-03
OH-	2.8788-03	2.8592-03	2.3232-03	2.8788-03	1.5135-03
CO3--	1.1317-02	1.1239-02	9.1326-03	1.1317-02	5.9497-03
SO4--	6.4965-03	6.4522-03	5.2427-03	6.4965-03	3.4155-03
HS-	3.3538-03	3.3309-03	2.7065-03	3.3538-03	1.7632-03
CL-	1.7214-03	1.7097-03	1.3892-03	1.7214-03	9.0503-04
S2O3--	9.2125-03	9.1496-03	7.4345-03	9.2125-03	4.8434-03
S--	8.0015-11	3.2586-11	2.6513-11	3.3281-11	4.1110-12
A.ACETIC	1.3219-02	1.3129-02	1.0668-02	1.3219-02	6.9499-03
A.FORMIC	7.9315-03	7.8773-03	6.4007-03	7.9315-03	4.1699-03
A.LINOL	1.0575-03	3.5010-03	2.8447-03	1.0575-03	1.8533-03
A.OLIC	1.0575-03	3.5010-03	2.8447-03	1.0575-03	1.8533-03
A.ABIET	1.5863-03	3.5010-03	2.8447-03	1.5863-03	1.8533-03
METHANOL	2.5162-05	2.4990-05	1.0461-04	2.5162-05	1.3900-03
LIGNIN	8.5660-02	8.5075-02	6.9127-02	8.5660-02	4.5035-02
GLUCOSE	5.8164-02	5.7767-02	4.6938-02	5.8164-02	3.0579-02
TOTAL FLOW:					
LEMOL/HR	7971.4495	7975.6420	1.0233+04	7971.4495	1.6665+04
LB/HR	1.7509+05	1.7630+05	2.1697+05	1.7509+05	3.3304+05
CUFT/HR	1.0467+06	2542.1437	1.4202+06	2.0704+04	5055.0752
STATE VARIABLES:					
TEMP F	228.4834	201.9575	204.1810	201.9575	160.0000
PRES PSI	16.5000	10.6000	11.1000	10.6000	14.6960
VFRAC	0.2974	0.0	0.2185	3.4474-03	0.0
LFRAC	0.7025	1.0000	0.7814	0.9965	1.0000
SFRAC	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
ENTHALPY:					
BTU/LEMOL	-1.1716+05	-1.2292+05	-1.1855+05	-1.2277+05	-1.2253+05
BTU/LB	-5334.0190	-5560.7608	-5590.9551	-5589.4882	-6131.1787
BTU/HR	-9.3395+08	-9.8035+08	-1.2131+09	-9.7868+08	-2.0419+09
ENTROPY:					
BTU/LEMOL-R	-25.7898	-34.2323	-28.5426	-33.9535	-35.7685
BTU/LB-R	-1.1741	-1.5486	-1.3461	-1.5457	-1.7898
DENSITY:					
LEMOL/CUFT	7.6159-03	3.1373	7.2050-03	0.3850	3.2967
LB/CUFT	0.1672	69.3498	0.1527	8.4569	65.8823
AVG MW	21.9651	22.1044	21.2032	21.9651	19.9843

ASPEN PLUS VER: IEM-RISC REL: 9.1-3 INST: ECOLEAIX 02/02/96 PAGE 50
 SIMULATION OF THE MULTIPLE EFFECT EVAPORATOR
 STREAM SECTION

BL-IN1 BL-IN2 BL-IV BL-IV\$ BL-OUT

STREAM ID	BL-IN1	BL-IN2	BL-IV	BL-IV\$	BL-OUT
FROM :	SEP-BLIN	SEP-BLIN	P-IV	IV	FLSETNK
TO :	VI	V	III	P-IV	----

SUBSTREAM: MIXED

PHASE:	LIQUID	LIQUID	LIQUID	MIXED	LIQUID
COMPONENTS: MASS FRAC					

H2O	0.8600	0.8600	0.7872	0.8156	0.4767
NA+	2.5937-02	2.5937-02	3.9813-02	3.4452-02	0.1005
K+	1.9460-03	1.9460-03	2.9870-03	2.5848-03	7.5444-03
OH-	1.5135-03	1.5135-03	2.3232-03	2.0104-03	5.8678-03
CO3--	5.9497-03	5.9497-03	9.1326-03	7.9029-03	2.3067-02
SO4--	3.4155-03	3.4155-03	5.2427-03	4.5368-03	1.3242-02
HS-	1.7632-03	1.7632-03	2.7065-03	2.3421-03	6.8360-03
CL-	9.0503-04	9.0503-04	1.3892-03	1.2021-03	3.5088-03
S2O3--	4.8434-03	4.8434-03	7.4345-03	6.4334-03	1.8778-02
S--	4.1110-12	4.1110-12	1.5166-11	1.3141-11	9.8285-10
A.ACETIC	6.9499-03	6.9499-03	1.0668-02	9.2314-03	2.6944-02
A.FORMIC	4.1699-03	4.1699-03	6.4007-03	5.5389-03	1.6167-02
A.LINOL	1.8533-03	1.8533-03	2.8447-03	2.4617-03	2.1553-03
A.OLEIC	1.8533-03	1.8533-03	2.8447-03	2.4617-03	2.1554-03
A.ABIET	1.8533-03	1.8533-03	2.8447-03	2.4617-03	3.2332-03
METHANOL	1.3900-03	1.3900-03	1.0461-04	3.1389-04	4.7588-08
LIGNIN	4.5035-02	4.5035-02	6.9127-02	5.9820-02	0.1746
GLUCOSE	3.0579-02	3.0579-02	4.6938-02	4.0618-02	0.1185

TOTAL FLOW:

LB/MOL/HR	8332.5213	8332.5213	1.0233+04	1.2105+04	3020.6828
LB/HR	1.6652+05	1.6652+05	2.1697+05	2.5073+05	8.5902+04
CUFT/HR	2527.5376	2527.5376	3183.1499	1.8034+06	1092.2586

STATE VARIABLES:

TEMP F	160.0000	160.0000	178.7909	180.7484	238.3556
PRES PSI	14.6960	14.6960	6.7000	7.0000	15.0000
VFRAC	0.0	0.0	0.0	0.1528	0.0
LFRAC	1.0000	1.0000	1.0000	0.8471	1.0000
SFRAC	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

ENTHALPY:

BTU/LBMOL	-1.2253+05	-1.2253+05	-1.2287+05	-1.1983+05	-1.2543+05
BTU/LB	-6131.1787	-6131.1787	-5794.7310	-5785.6785	-4410.7727
BTU/HR	-1.0210+09	-1.0210+09	-1.2573+09	-1.4506+09	-3.7890+08

ENTROPY:

BTU/LBMOL-R	-35.7685	-35.7685	-35.0568	-30.8397	-31.7739
BTU/LB-R	-1.7898	-1.7898	-1.6533	-1.4889	-1.1173

DENSITY:

LB/MOL/CUFT	3.2967	3.2967	3.2146	6.7125-03	2.7655
LB/CUFT	65.8823	65.8823	68.1615	0.1390	78.6464
AVG MW	19.9843	19.9843	21.2032	20.7121	28.4380

ASPEN PLUS VER: IBM-RISC REL: 9.1-3 INST: ECOLAIX 02/02/96 PAGE 51
 SIMULATION OF THE MULTIPLE EFFECT EVAPORATOR
 STREAM SECTION

BL-V BL-V\$ BL-V+VI BL-VI BL-VI\$

STREAM ID	BL-V	BL-V\$	BL-V+VI	BL-VI	BL-VI\$
FROM :	F-V	V	M-V+VI	F-VI	VI
TO :	M-V+VI	F-V	IV	M-V+VI	F-VI
SUBSTREAM: MIXED					
PHASE:	LIQUID	MIXED	MIXED	LIQUID	MIXED
COMPONENTS: MASS FRAC					
H2O	0.8214	0.8600	0.8156	0.8094	0.8600
NA+	3.3363-02	2.5937-02	3.4452-02	3.5615-02	2.5937-02
K+	2.5031-03	1.9460-03	2.5848-03	2.6721-03	1.9460-03
OH-	1.9468-03	1.5135-03	2.0104-03	2.0782-03	1.5135-03
CO3--	7.6530-03	5.9497-03	7.9029-03	8.1697-03	5.9497-03
SO4--	4.3933-03	3.4155-03	4.5368-03	4.6899-03	3.4155-03
HS-	2.2680-03	1.7632-03	2.3421-03	2.4211-03	1.7632-03
CL-	1.1641-03	9.0503-04	1.2021-03	1.2427-03	9.0503-04
S2O3--	6.2300-03	4.8434-03	6.4334-03	6.6506-03	4.8434-03
S--	8.2815-12	6.4478-12	8.7590-12	9.4421-12	6.8769-12
A.ACETIC	8.9395-03	6.9499-03	9.2314-03	9.5430-03	6.9499-03
A.FORMIC	5.3637-03	4.1699-03	5.5389-03	5.7258-03	4.1699-03
A.LINOL	2.3839-03	1.8533-03	2.4617-03	2.5448-03	1.8533-03
A.OLEIC	2.3839-03	1.8533-03	2.4617-03	2.5448-03	1.8533-03
A.ABIET	2.3839-03	1.8533-03	2.4617-03	2.5448-03	1.8533-03
METHANOL	3.4598-04	1.3900-03	3.1389-04	2.7964-04	1.3900-03
LIGNIN	5.7928-02	4.5035-02	5.9820-02	6.1839-02	4.5035-02
GLUCOSE	3.9334-02	3.0579-02	4.0618-02	4.1989-02	3.0579-02
TOTAL FLOW:					
LB/MOL/HR	6279.7808	8332.5213	1.2105+04	5825.5968	8332.5213
LB/ER	1.2946+05	1.6652+05	2.5073+05	1.2127+05	1.6652+05
CUFT/HR	1918.9615	3.1842+06	5.7803+05	1771.3331	8.2752+06
STATE VARIABLES:					
TEMP F	154.5536	157.5991	126.7572	126.8426	126.8428
PRES PSI	3.9000	4.2000	1.9000	1.9000	1.9000
VFRAC	0.0	0.2437	1.4380-02	0.0	0.3008
LFRAC	1.0000	0.7562	0.9856	1.0000	0.6991
SFRAC	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
ENTHALPY:					
BTU/LEMOL	-1.2299+05	-1.1816+05	-1.2329+05	-1.2361+05	-1.1760+05
BTU/LB	-5966.0448	-5912.8639	-5952.4547	-5937.9476	-5884.3603
BTU/ER	-7.7235+08	-9.8461+08	-1.4924+09	-7.2010+08	-9.7986+08
ENTROPY:					
BTU/LEMOL-R	-35.8767	-28.7850	-36.2573	-36.6863	-27.4148
BTU/LB-R	-1.7403	-1.4403	-1.7505	-1.7623	-1.3718
DENSITY:					
LEMOL/CUFT	3.2724	2.6169-03	2.0943-02	3.2888	1.0069-03
LB/CUFT	67.4623	5.2296-02	0.4337	68.4628	2.0123-02
AVG MW	20.6149	19.9843	20.7121	20.8168	19.9843

ASPEN PLUS VER: IBM-RISC REL: 9.1-3 INST: ECOLEAIX 02/02/96 PAGE 52
SIMULATION OF THE MULTIPLE EFFECT EVAPORATOR
STREAM SECTION

CDN-II CDN-III CDN-III1 CDN-III2 CDN-IV

STREAM ID	CDN-II	CDN-III	CDN-III1	CDN-III2	CDN-IV
FROM :	II	M-III	III	III	M-IV
TO :	III	IV	M-III	M-III	V

SUBSTREAM: MIXED

PHASE:	LIQUID	MIXED	LIQUID	LIQUID	MIXED
--------	--------	-------	--------	--------	-------

COMPONENTS: MASS FRAC

H2O	0.9999	0.9999	0.9999	0.9999	0.9998
A.LINOL	3.3275-07	1.9870-07	5.8554-08	3.3275-07	1.5339-07
A.OLEIC	2.6988-07	1.6110-07	4.7369-08	2.6988-07	1.2431-07
A.ABIET	1.0347-07	6.2303-08	1.9267-08	1.0347-07	4.6824-08
METHANOL	1.1224-05	4.8457-05	8.7383-05	1.1224-05	1.7263-04

TOTAL FLOW:

LEMOL/HR	2574.9895	5037.9315	2462.9419	2574.9895	7295.0851
LB/HR	4.6389+04	9.0762+04	4.4372+04	4.6389+04	1.3143+05
CUFT/HR	784.2857	1519.7043	742.9733	776.7298	2183.0449

STATE VARIABLES:

TEMP F	237.5043	215.5618	215.5546	215.5687	195.5953
PRES PSI	24.1000	15.9000	15.9000	15.9000	10.6000
VFRAC	0.0	5.1090-10	0.0	0.0	2.0879-08
LFRAC	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000
SFRAC	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

ENTHALPY:

BTU/LEMOL	-1.2006+05	-1.2046+05	-1.2046+05	-1.2046+05	-1.2082+05
BTU/LB	-6664.4812	-6686.5125	-6686.3825	-6686.6368	-6706.1637
BTU/HR	-3.0916+08	-6.0688+08	-2.9669+08	-3.1019+08	-8.8141+08

ENTROPY:

BTU/LEMOL-R	-34.2503	-34.8313	-34.8315	-34.8312	-35.3749
BTU/LB-R	-1.9011	-1.9333	-1.9333	-1.9334	-1.9634

DENSITY:

LEMOL/CUFT	3.2832	3.3150	3.3149	3.3151	3.3417
LB/CUFT	59.1486	59.7232	59.7225	59.7240	60.2062
AVG MW	18.0153	18.0156	18.0159	18.0153	18.0166

ASPEN PLUS VER: IBM-RISC REL: 9.1-3 INST: ECOLEAIX 02/02/96 PAGE 53
 SIMULATION OF THE MULTIPLE EFFECT EVAPORATOR
 STREAM SECTION

CDN-IV1 CDN-IV2 CND-OUT CND-V CND-V1

STREAM ID	CDN-IV1	CDN-IV2	CND-OUT	CND-V	CND-V1
FROM :	IV	IV	M-VI	M-V	V
TO :	M-IV	M-IV	----	VI	M-V
SUBSTREAM: MIXED					
PHASE:	LIQUID	LIQUID	MIXED	MIXED	LIQUID
COMPONENTS: MASS FRAC					
H2O	0.9995	0.9999	0.9986	0.9995	0.9983
A.LINOL	5.2268-08	1.9870-07	1.0337-07	1.2541-07	1.6504-08
A.OLEIC	4.2206-08	1.6110-07	8.3751-08	1.0162-07	1.3300-08
A.ABIET	1.2281-08	6.2303-08	3.1408-08	3.8122-08	4.2410-09
METHANOL	4.4972-04	4.8457-05	1.3120-03	4.7638-04	1.6590-03
TOTAL FLOW:					
LB/MOL/HR	2257.1535	5037.9315	1.1220+04	9167.6671	1872.5820
LB/HR	4.0671+04	9.0762+04	2.0225+05	1.6519+05	3.3760+04
CUFT/HR	675.5579	1507.3872	3338.0688	2724.2259	556.5511
STATE VARIABLES:					
TEMP F	195.5454	195.6177	151.4648	174.5200	174.3165
PRES PSI	10.6000	10.6000	3.9000	6.7000	6.7000
VFRAC	0.0	0.0	1.5874-06	2.0060-07	0.0
LFRAC	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000
SFRAC	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
ENTHALPY:					
BTU/LBMOL	-1.2082+05	-1.2082+05	-1.2161+05	-1.2120+05	-1.2119+05
BTU/LB	-6705.2269	-6706.5835	-6746.3437	-6726.2325	-6722.2250
BTU/HR	-2.7271+08	-6.0870+08	-1.3645+09	-1.1111+09	-2.2694+08
ENTROPY:					
BTU/LBMOL-R	-35.3768	-35.3743	-36.6368	-35.9662	-35.9760
BTU/LB-R	-1.9633	-1.9635	-2.0324	-1.9960	-1.9955
DENSITY:					
LB/MOL/CUFT	3.3411	3.3421	3.3613	3.3652	3.3646
LB/CUFT	60.2039	60.2112	60.5904	60.6383	60.6585
AVG MW	18.0188	18.0156	18.0256	18.0190	18.0283

ASPEN PLUS VER: IBM-RISC REL: 9.1-3 INST: ECOLBAIX 02/02/96 PAGE 54
 SIMULATION OF THE MULTIPLE EFFECT EVAPORATOR
 STREAM SECTION

CND-V2 CND-VI1 CND-VI2 COND COND-FSH

STREAM ID	CND-V2	CND-VI1	CND-VI2	COND	COND-FSH
FROM :	V	VI	VI	M-I	F-COND
TO :	M-V	M-VI	M-VI	F-COND	----
SUBSTREAM: MIXED					
PHASE:	LIQUID	LIQUID	LIQUID	LIQUID	LIQUID
COMPONENTS: MASS FRAC					
H2O	0.9998	0.9949	0.9995	1.0000	1.0000
A.LINOL	1.5339-07	5.1014-09	1.2541-07	0.0	0.0
A.OLEIC	1.2431-07	4.1001-09	1.0162-07	0.0	0.0
A.ABIET	4.6824-08	1.4830-09	3.8122-08	0.0	0.0
METHANOL	1.7263-04	5.0366-03	4.7638-04	0.0	0.0
TOTAL FLOW:					
LB/MOL/HR	7295.0851	2052.7405	9167.6671	2756.7709	2645.8613
LB/HR	1.3143+05	3.7062+04	1.6519+05	4.9664+04	4.7666+04
CUFT/HR	2165.8243	606.8722	2701.4397	855.2736	805.8641
STATE VARIABLES:					
TEMP F	174.5725	150.8652	151.6011	275.2447	237.5065
PRES PSI	6.7000	3.9000	3.9000	46.2000	24.1000
VFRAC	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
LFRAC	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000
SFRAC	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
ENTHALPY:					
BTU/LBMOL	-1.2120+05	-1.2158+05	-1.2161+05	-1.1937+05	-1.2006+05
BTU/LB	-6727.2618	-6733.6907	-6749.1826	-6626.1464	-6664.5231
BTU/HR	-8.8418+08	-2.4957+08	-1.1149+09	-3.2908+08	-3.1767+08
ENTROPY:					
BTU/LBMOL-R	-35.9640	-36.6732	-36.6298	-33.2865	-34.2503
BTU/LB-R	-1.9961	-2.0311	-2.0328	-1.8476	-1.9011
DENSITY:					
LB/MOL/CUFT	3.3682	3.3824	3.3936	3.2232	3.2832
LB/CUFT	60.6849	61.0711	61.1498	58.0679	59.1488
AVG MW	18.0166	18.0550	18.0190	18.0152	18.0152

ASPEN PLUS VER: IBM-RISC REL: 9.1-3 INST: ECOLAIX 02/02/96 PAGE 55
 SIMULATION OF THE MULTIPLE EFFECT EVAPORATOR
 STREAM SECTION

COND1 COND2 STEAM1 STEAM2 TALL-OIL

STREAM ID	COND1	COND2	STEAM1	STEAM2	TALL-OIL
FROM :	IA	IB	----	----	SKIMTANK
TO : -	M-I	M-I	IA	IB	----

SUBSTREAM: MIXED

PHASE:	LIQUID	LIQUID	VAPOR	VAPOR	LIQUID
--------	--------	--------	-------	-------	--------

COMPONENTS: MASS FRAC

H2O	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	0.0
A.LINOL	0.0	0.0	0.0	0.0	0.3589
A.OLEIC	0.0	0.0	0.0	0.0	0.3589
A.ABIET	0.0	0.0	0.0	0.0	0.2820

TOTAL FLOW:

LEMOL/HR	1103.7852	1652.9856	1103.7852	1652.9856	4.1925
LB/HR	1.9885+04	2.9779+04	1.9885+04	2.9779+04	1203.5774
CUFT/HR	342.4435	512.8301	1.8218+05	2.7283+05	21.0313

STATE VARIABLES:

TEMP F	275.2447	275.2447	275.2410	275.2410	201.9575
PRES PSI	46.2000	46.2000	46.2000	46.2000	10.6000
VFRAC	0.0	0.0	1.0000	1.0000	0.0
LFRAC	1.0000	1.0000	0.0	0.0	1.0000
SFRAC	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

ENTHALPY:

BTU/LEMOL	-1.1937+05	-1.1937+05	-1.0265+05	-1.0265+05	-2.7970+05
BTU/LB	-6626.1464	-6626.1464	-5697.9023	-5697.9023	-974.2862
BTU/HR	-1.3176+08	-1.9732+08	-1.1330+08	-1.6968+08	-1.1726+06

ENTROPY:

BTU/LEMOL-R	-33.2865	-33.2865	-10.5574	-10.5574	-396.0760
BTU/LB-R	-1.8476	-1.8476	-0.5860	-0.5860	-1.3796

DENSITY:

LEMOL/CUFT	3.2232	3.2232	6.0587-03	6.0587-03	0.1993
LB/CUFT	58.0679	58.0679	0.1091	0.1091	57.2277
AVG MW	18.0152	18.0152	18.0152	18.0152	287.0776

ASPEN PLUS VER: IBM-RISC REL: 9.1-3 INST: ECOLEAIX 02/02/96 PAGE 56
 SIMULATION OF THE MULTIPLE EFFECT EVAPORATOR
 STREAM SECTION

VP-FLTK\$ VP-FLTNK VP-I VP-I-CND VP-IA

STREAM ID	VP-FLTK\$	VP-FLTNK	VP-I	VP-I-CND	VP-IA
FROM :	----	FLSHNKG	M-VP-I	F-COND	F-IA
TO :	M-VP-II	----	M-COND	M-COND	M-VP-I

SUBSTREAM: MIXED

PHASE:	VAPOR	VAPOR	VAPOR	VAPOR	VAPOR
COMPONENTS: MASS FRAC					
H2O	1.0000	1.0000	0.9999	1.0000	1.0000
A.LINOL	0.0	2.7938-07	3.4772-07	0.0	5.1094-07
A.OLEIC	0.0	2.2619-07	2.8202-07	0.0	4.1451-07
A.ABIET	0.0	8.9761-08	1.0812-07	0.0	1.5829-07
METHANOL	0.0	1.9460-06	1.1729-05	0.0	3.2410-06

TOTAL FLOW:

LEMOL/HR	77.9893	101.6729	2464.1412	110.9096	1037.7862
LB/HR	1405.0000	1831.6685	4.4392+04	1998.0675	1.8696+04
CUFT/HR	3.4967+04	5.0114+04	7.7404+05	3.3694+04	3.2853+05

STATE VARIABLES:

TEMP F	215.5704	238.3556	259.0764	237.5065	264.2297
PRES PSI	15.9000	15.0000	24.1000	24.1000	24.1000
VFRAC	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000
LFRAC	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
SFRAC	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

ENTHALPY:

BTU/LEMOL	-1.0302+05	-1.0282+05	-1.0269+05	-1.0288+05	-1.0264+05
BTU/LB	-5718.6471	-5707.2615	-5699.8516	-5710.6296	-5697.3334
BTU/HR	-8.0347+06	-1.0454+07	-2.5303+08	-1.1410+07	-1.0652+08

ENTROPY:

BTU/LEMOL-R	-9.0203	-8.6077	-9.3469	-9.6202	-9.2834
BTU/LB-R	-0.5007	-0.4778	-0.5188	-0.5340	-0.5153

DENSITY:

LEMOL/CUFT	2.2304-03	2.0288-03	3.1835-03	3.2917-03	3.1588-03
LB/CUFT	4.0181-02	3.6550-02	5.7352-02	5.9301-02	5.6908-02

AVG MW

	18.0152	18.0153	18.0153	18.0152	18.0153
--	---------	---------	---------	---------	---------

ASPEN PLUS VER: IEM-RISC REL: 9.1-3 INST: ECOLEAIX 02/02/96 PAGE 57
 SIMULATION OF THE MULTIPLE EFFECT EVAPORATOR
 STREAM SECTION

VP-IB VP-II VP-III VP-IIT VP-IT

STREAM ID	VP-IB	VP-II	VP-III	VP-IIT	VP-IT
FROM :	F-IB	F-II	F-III	M-VP-II	M-COND
TO :	M-VP-I	M-VP-II	IV	III	II
SUBSTREAM: MIXED					
PHASE:	VAPOR	VAPOR	VAPOR	VAPOR	VAPOR
COMPONENTS: MASS FRAC					
H2O	0.9999	0.9999	0.9995	0.9999	0.9999
A. LINOL	2.2897-07	6.0469-08	5.2268-08	5.8554-08	3.3275-07
A. OLEIC	1.8563-07	4.8918-08	4.2206-08	4.7369-08	2.6988-07
A. ABIET	7.1618-08	1.9897-08	1.2281-08	1.9267-08	1.0347-07
METHANOL	1.7905-05	9.0240-05	4.4972-04	8.7383-05	1.1224-05
TOTAL FLOW:					
LEMOL/HR	1426.3549	2384.9526	2257.1535	2462.9419	2574.9895
LB/HR	2.5696+04	4.2967+04	4.0671+04	4.4372+04	4.6389+04
CUFT/HR	4.4551+05	1.0881+06	1.4941+06	1.1230+06	8.0771+05
STATE VARIABLES:					
TEMP F	255.3373	226.5639	201.9575	226.2147	258.1407
PRSS PSI	24.1000	15.9000	10.6000	15.9000	24.1000
VFRAC	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000
LFRAC	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
SFRAC	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
ENTHALPY:					
BTU/LEMOL	-1.0272+05	-1.0293+05	-1.0310+05	-1.0293+05	-1.0269+05
BTU/LB	-5701.6837	-5712.9999	-5721.8394	-5713.1787	-5700.3156
BTU/HR	-1.4651+08	-2.4547+08	-2.3271+08	-2.5351+08	-2.6443+08
ENTROPY:					
BTU/LEMOL-R	-9.3934	-8.8781	-8.3498	-8.8825	-9.3585
BTU/LB-R	-0.5214	-0.4927	-0.4634	-0.4930	-0.5194
DENSITY:					
LEMOL/CUFT	3.2016-03	2.1919-03	1.5107-03	2.1931-03	3.1880-03
LB/CUFT	5.7679-02	3.9489-02	2.7221-02	3.9511-02	5.7433-02
AVG MW	18.0154	18.0159	18.0188	18.0159	18.0153

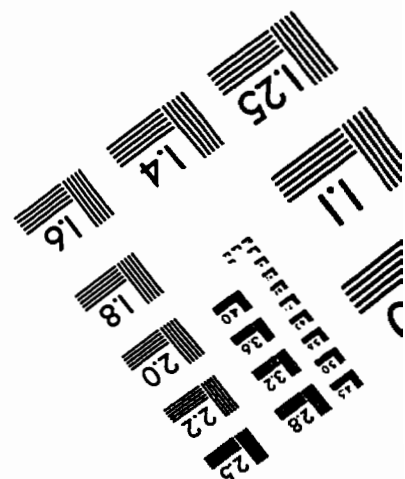
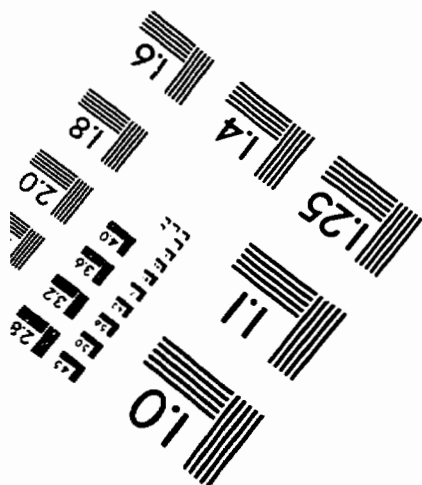
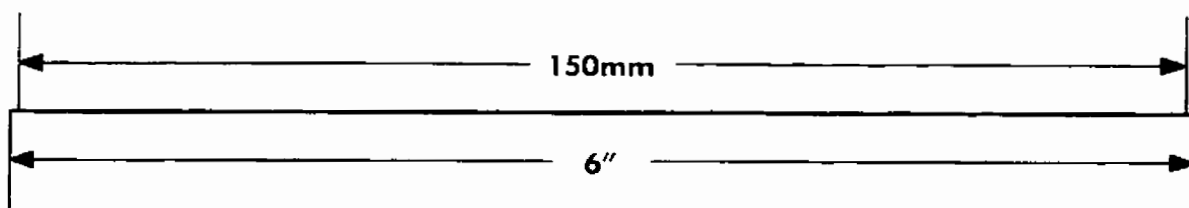
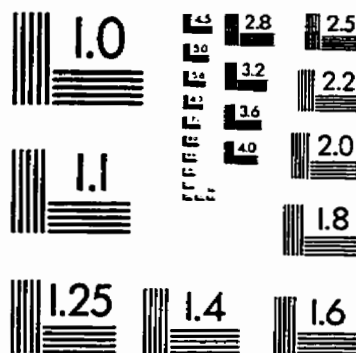
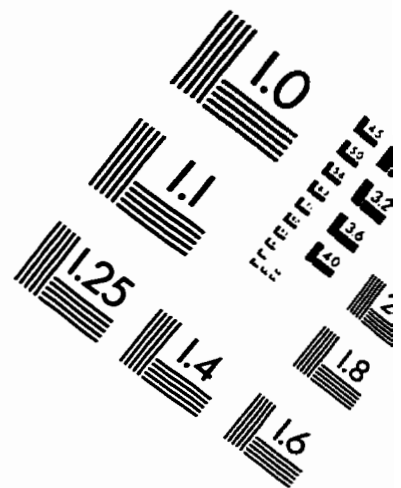
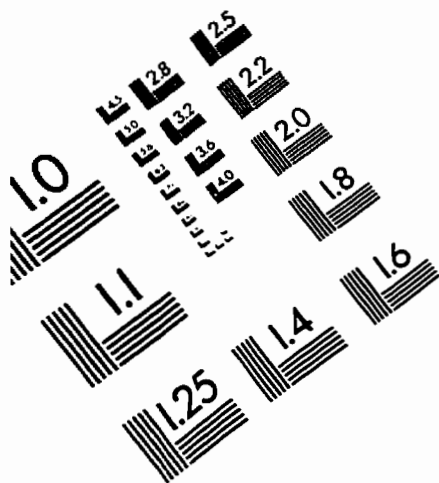
ASPEN PLUS VER: IBM-RISC REL: 9.1-3 INST: ECOLEAIX 02/02/96 PAGE 58
 SIMULATION OF THE MULTIPLE EFFECT EVAPORATOR
 STREAM SECTION

VP-IV VP-V VP-VI

STREAM ID	VP-IV	VP-V	VP-VI
FROM :	F-IV	F-V	F-VI
TO :	V	VI	----

SUBSTREAM: MIXED			
PHASE:	VAPOR	VAPOR	VAPOR
COMPONENTS: MASS FRAC			
H2O	0.9983	0.9949	0.9956
A.LINOL	1.6504-08	5.1014-09	1.9267-09
A.OLEIC	1.3300-08	4.1001-09	1.5418-09
A.ABIET	4.2410-09	1.4830-09	6.7351-10
METHANOL	1.6590-03	5.0366-03	4.3657-03
TOTAL FLOW:			
LEMOL/HR	1872.5820	2052.7405	2506.9245
LB/HR	3.3760+04	3.7062+04	4.5249+04
CUFT/HR	1.8982+06	3.4481+06	8.2734+06
STATE VARIABLES:			
TEMP F	178.7909	154.5536	126.8426
PRES PSI	6.7000	3.9000	1.9000
VFRAC	1.0000	1.0000	1.0000
LFRAC	0.0	0.0	0.0
SFRAC	0.0	0.0	0.0
ENTHALPY:			
BTU/LEMOL	-1.0326+05	-1.0340+05	-1.0362+05
BTU/LB	-5727.4984	-5727.1042	-5740.7432
BTU/HR	-1.9336+08	-2.1226+08	-2.5977+08
ENTROPY:			
BTU/LEMOL-R	-7.7111	-6.9455	-5.8696
BTU/LB-R	-0.4277	-0.3846	-0.3251
DENSITY:			
LEMOL/CUFT	9.8652-04	5.9533-04	3.0301-04
LB/CUFT	1.7785-02	1.0749-02	5.4693-03
AVG MW	18.0283	18.0550	18.0497

IMAGE EVALUATION TEST TARGET (QA-3)



APPLIED IMAGE, Inc.
1653 East Main Street
Rochester, NY 14609 USA
Phone: 716/482-0300
Fax: 716/288-5989

© 1993, Applied Image, Inc., All Rights Reserved